

Publication number: JP8012526

Publication date: 1996-01-16

Inventor: YAMAKI KAZUHIRO; SUGAWARA SATOSHI; SUZUKI YUJI;  
YUZAWA MASAYUKI; YODA KOJI

Applicant: KAO CORP

Classification:

- international: A61K8/30; A61K8/00; A61K8/19; A61K8/27; A61K8/34;  
A61K8/89; A61K8/891; A61Q1/02; A61Q17/04; C08L83/12;  
A61K8/30; A61K8/00; A61K8/19; A61K8/72; A61Q1/02;  
A61Q17/04; C08L83/00; (IPC1-7): A61K7/02; A61K7/42

- European:

Application number: JP19940149074 19940630

Priority number(s): JP19940149074 19940630

Report a data error here

#### Abstract of JP8012526

PURPOSE: To obtain a skin external preparation excellent in ultraviolet light-screening ability and transparency, developing no whitish spots, also feeling well when applied. CONSTITUTION: This skin external preparation contains flaky zinc oxide powder  $\geq 0.1 \mu\text{m}$  but  $< 1 \mu\text{m}$  in average particle size,  $0.01\text{--}0.2 \mu\text{m}$  in average particle thickness and  $\geq 3$  in average lamella ratio,  $0.005\text{--}1.0 \text{mol}$ , based on  $100 \text{mol}$  of the zinc, of divalent or higher valent element(s) except the zinc integrated with said flaky zinc oxide powder, and powder  $\geq 70\%$  in light transmittance at a wavelength of  $500 \text{nm}$ .

---

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

特開平8-12526

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K	7/02	N		
	7/42			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平6-149074	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成6年(1994)6月30日	(72) 発明者	山本 和広 千葉県船橋市習志野台1-21-25
		(72) 発明者	菅原 智 千葉県船橋市松ヶ丘5-16-14
		(72) 発明者	鈴木 裕二 東京都杉並区南荻窪2-14-3
		(72) 発明者	湯沢 正幸 和歌山県和歌山市松が丘3-2-18
		(72) 発明者	衣田 幸司 和歌山県和歌山市西浜1130
		(74) 代理人	弁理士 有賀 三幸 (外3名)

(54) 【発明の名称】 皮膚外用剤

(57) 【要約】

【構成】 平均粒径0.1  $\mu$ m以上1  $\mu$ m未満、平均粒子厚さ0.01~0.2  $\mu$ m及び平均板状比3以上である薄片状酸化亜鉛粉末及び前記薄片状酸化亜鉛粉末と一体となった亜鉛を除く+2価以上の元素を亜鉛100モルに対して0.005~1.0モル含有しており、500nmにおける光透過率が70%以上である粉末を含有する皮膚化粧料。

【効果】 紫外線防油性及び透明性が優れており、白浮きが生じることがなく、使用感もいい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満、平均粒子厚さ $0.01\sim 0.2\mu\text{m}$ 及び平均板状比3以上である薄片状酸化亜鉛粉末及び前記薄片状酸化亜鉛粉末と一体となった亜鉛を除く+2価以上の元素を亜鉛100モルに対して $0.005\sim 1.0$ モル含有しており、 $500\text{nm}$ における光透過率が70%以上である粉末を含有することを特徴とする皮膚外用剤。

【請求項2】 +2価以上の元素が、鉄、ジルコニウム、カルシウム、ゲルマニウム、マンガ、マグネシウム及びリットリウムからなる群から選ばれた1種以上である請求項1記載の皮膚外用剤。

【請求項3】 更に、水溶性多価アルコールを含有する請求項1又は2記載の皮膚外用剤。

【請求項4】 更に、紫外線防御成分を含有する請求項1又は2記載の皮膚外用剤。

【請求項5】 更に、シリコーン油及び/又はエーテル変性シリコーンを含有する請求項1又は2記載の皮膚外用剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、紫外線防御効果及び透明性に優れ、塗布後の白浮きがなく、しかも保湿性、持続性及び使用感に優れている皮膚外用剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、紫外線防御材料としては、高持続性、安全性等の面から、酸化亜鉛や酸化チタンが広く用いられており、化粧品や塗料等の配合成分として汎用されている。これらのうち、酸化亜鉛はUV-B領域のみならず、UV-A領域にも吸収を有するため、無機系紫外線防御材料として特に有用なものである。紫外線防御材料は、その用途から可視領域では透明で、かつ強い紫外線防御力を有することが望まれている。このようなものとしては粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下の微粒子化した酸化亜鉛が知られている。しかし、この酸化亜鉛は、凝集し易いために分散性が悪く、化粧品や塗料に配合し難いという問題があり、配合した場合には伸びが悪く、実用的ではない。

【0003】このような問題を解決するものとして、粒径を $0.1\sim 1\mu\text{m}$ として凝集を防止するとともに、薄片状(板状)粒子とすることにより、化粧品に配合した場合でも優れた感触を保持でき、透明で紫外線吸収力のある板状酸化亜鉛粉末が提案されている(特開平1-230431号公報参照)。しかし、この板状酸化亜鉛粉末は、紫外線防止効果や透明性などの点で十分満足できるものではなかった。

【0004】また、亜鉛とドーパ元素(スズ、アルミニウム、インジウム)を含む水溶液をアルカリで中和し、沈殿を生じさせたのち、 $400\sim 700^\circ\text{C}$ で熱処理する方法も提案されている(特開平2-169685号公報

参照)。しかし、この方法も高温での熱処理が必要となるため、その際に薄片状の形態が崩れ、粒子の厚みが増加したり、分散不可能な凝集体が生じたりする。このため、化粧品成分としては不適である。

【0005】更に、特開平6-72821号公報及び同6-80421号公報には、平均差渡し径が $1\sim 100\mu\text{m}$ 、体積固有抵抗値が $106\Omega\text{cm}$ 以上の薄片状酸化亜鉛に、アルミニウム及び/又は鉄を含有させた薄片状酸化亜鉛粉末が開示されている。しかし、この粉末は機械的強度を向上させることを目的とするもので、平均差渡し径が $1\sim 100\mu\text{m}$ の薄片状酸化亜鉛粉末とアルミニウム及び/又は鉄を混合して焼成しても、紫外線防御効果や可視部の透明性の向上に寄与するものではない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、上記の問題点を解決し、紫外線防御性及び透明性に優れ、塗布後の白浮きを生じたりすることがなく、しかも保湿性、持続性及び使用感も優れている皮膚外用剤を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意研究の結果、特定形状の薄片状酸化亜鉛粉末と+2価以上の特定元素とを一体になるように組み合わせ、かつ特定の光透過率を有する粉末を用いれば、紫外線防御効果及び透明性に優れ、塗布後の白浮きがなく、しかも使用感等にも優れた皮膚外用剤が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満、平均粒子厚さ $0.01\sim 0.2\mu\text{m}$ 及び平均板状比3以上である薄片状酸化亜鉛粉末及び前記薄片状酸化亜鉛粉末と一体となった亜鉛を除く+2価以上の元素を亜鉛100モルに対して $0.005\sim 1.0$ モル含有しており、 $500\text{nm}$ における光透過率が70%以上である粉末(以下、この粉末を「元素保持酸化亜鉛粉末」という)を含有することを特徴とする皮膚外用剤を提供するものである。

【0009】以下、本発明を説明するが、本発明でいう「一体となった」とは、+2価以上のごく微量の元素が母粒子となる薄片状酸化亜鉛粉末の表面又はその内部に結合・保持されていることを意味する。よって、母粒子である薄片状酸化亜鉛粉末とそれに+2価以上の元素が前記のように結合・保持されてなる元素保持酸化亜鉛粉末の平均粒径、平均粒子厚さ及び平均板状比の各値は、実質的に同一範囲となる。

【0010】元素保持酸化亜鉛粉末を構成する薄片状酸化亜鉛粉末は、下記のとおり特定範囲の平均粒径、平均粒子厚さ及び平均板状比を有するものである。平均粒径は $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満であり、好ましくは $0.1\sim 0.8\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.2\sim 0.7\mu\text{m}$ である。この平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 未満の場合は凝集して

3

分散性を低下させ、 $1\mu\text{m}$ 以上の場合には透明性及び紫外線吸収性が低下する。平均粒子厚さは $0.01\sim 0.2\mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.01\sim 0.15\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.015\sim 0.1\mu\text{m}$ である。この平均粒子厚さが $0.01\mu\text{m}$ 未満の場合は薄片形状態が崩れ易く、 $0.2\mu\text{m}$ を超える場合は化粧粒料に配合した場合に不快感を生じさせるので、実用的ではない。平均板状比は3以上であり、好ましくは5以上、更に好ましくは10以上である。この板状比が3未満の場合には透明性が低下する。なお、本発明においては、平均粒子径は、透過電子顕微鏡写真から、長軸と短軸の相加平均として求められ、板状比は同じく透過電子顕微鏡写真から板厚を読み取り、平均粒子径/平均粒子厚さとして求められるものである。

【0011】元素保持酸化亜鉛粉末を構成する亜鉛を除く+2価以上の元素としては、鉄、ジルコニウム、カルシウム、ゲルマニウム、マンガン、マグネシウム、リチウム等を挙げることができ、これらは単独又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらのなかでも光学的性質がよいことから、鉄、ジルコニウム、マグネシウムが好ましい。また、これらの元素を組み合わせて用いる場合には、ジルコニウムと鉄、ジルコニウムとマグネシウム、鉄とマグネシウム、鉄とカルシウム、マグネシウムとゲルマニウムの組み合わせ等が好ましい。

【0012】+2価以上の元素の含有量は、薄片状酸化亜鉛粉末の亜鉛量100モルに対して、 $0.005\sim 1.0$ モルであり、好ましくは $0.01\sim 0.5$ モルである。この含有量が $0.005$ モル未満の場合は紫外線防御性の向上が小さく、 $1.0$ モルを超える場合はかえって紫外線吸収性を低下させる。なお、+2価以上の元素の含有量は、含有元素を溶解する酸又はアルカリ溶液に粉末を溶解し、I.P.C.発光分析等により求めることができる。

【0013】また、元素保持酸化亜鉛粉末は、 $500\text{nm}$ における光透過率が70%以上、好ましくは80%以上であることが必要である。この光透過率が70%未満の場合は白浮きが生じ、外用剤成分としては不適である。

【0014】本発明で用いられる元素保持酸化亜鉛粉末の製造方法は特に制限されないが、例えば次の第1工程～第3工程；亜鉛塩、亜鉛量100モルに対して $0.005\sim 1.0$ モルの亜鉛以外の+2価以上の元素を含有する塩及び亜鉛量に対して $0.005\sim 1.0$ モルの水溶性アルカリ金属塩を、水に添加し、溶解させる第1工程、前工程で得た溶液に、強攪拌下、アルカリ溶液を $1\sim 300$ 秒で添加し、pHを1以上として沈殿を生成させる第2工程、並びに前工程で生成した沈殿を必要に応じて熟成したのち採取し、加熱乾燥する第3工程に従って製造することができる。

【0015】まず、第1工程においては、亜鉛塩、亜鉛

4

以外の+2価以上の元素を含有する塩及び水溶性アルカリ金属塩を水に溶解させる。この工程で用いる亜鉛塩及び亜鉛以外の+2価以上の元素を含有する塩としては、これらの硫酸塩、硝酸塩又は塩化物等を挙げることができる。水溶性アルカリ金属塩は、凝集を起こしにくい元素保持酸化亜鉛粉末を得るための成分であり、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム等を挙げることができる。また、水の代わりに硫酸水溶液等を用いることもできる。

【0016】+2価以上の元素の使用量は、亜鉛量100モルに対して $0.005\sim 1.0$ モルであり、好ましくは $0.01\sim 0.5$ モルである。また、水溶性アルカリ金属塩の使用量は、亜鉛量に対して $0.05\sim 1.0$ モルであり、好ましくは $0.1\sim 0.5$ モルである。

【0017】第2工程においては、前工程で得た溶液に、強攪拌下でアルカリ溶液を添加してpHを1以上とし、沈殿を生成させる。アルカリ溶液は、 $1\sim 300$ 秒、好ましくは $1\sim 60$ 秒で、強攪拌下、例えばホモキサー型攪拌機を用いた場合には、約 $2000\sim 8000\text{r.p.m.}$ の攪拌速度の攪拌下で添加する。添加時間が300秒を超える場合や、攪拌しない場合又は攪拌が緩慢である場合は、所望の元素保持酸化亜鉛粉末を得ることができず、また、亜鉛とは沈殿pHの異なる微量元素を亜鉛と同時に沈殿生成させ、亜鉛に微量元素を均一に保持させることが困難になる。この工程における沈殿生成時の温度は、 $60^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、 $40^\circ\text{C}$ 以下が更に好ましい。この温度が $60^\circ\text{C}$ を超える場合は最終的に元素保持酸化亜鉛粉末において母粒子となる酸化亜鉛が薄片状となりにくく、球状又は塊状粒子となり易いため好ましくない。

【0018】第3工程においては、必要に応じて熟成処理をしたのち、沈殿を採取し、加熱乾燥する。熟成処理は、沈殿生成後、必要に応じて加温しながら保持することにより行う。この処理においては、より結晶性のよい元素保持酸化亜鉛粉末を得るため、約 $60\sim 100^\circ\text{C}$ で30分～5時間処理することが好ましい。熟成後、必要に応じて水洗し、濾過等の手段で沈殿を採取し、更に乾燥する。乾燥温度はあまり高温となり過ぎないことが望ましく、好ましくは約 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $220\sim 250^\circ\text{C}$ で、約 $1\sim 2$ 時間、特に約 $5\sim 15$ 時間行うことが好ましい。

【0019】元素保持酸化亜鉛粉末は、そのまみ皮清外用剤の構成成分とすることができるが、必要に応じて公知の方法で表面処理したものをを用いることができる。この表面処理としては、メチルヒドロジェンメチルポリシロキサン、トリメチルシロキシケイ酸、メチルポリシロキサン等のシリコーン処理、パーフルオロアルキルシロキサンエテル、パーフルオロアルコール等によるフッ素処理、N-アシルグルタミン酸等によるアミノ酸処理、レシチン処理、金属石鹸処理、脂肪酸処理、アルキル

ン酸エステル処理等を挙げることができる。

【0020】また、元素保持酸化亜鉛粉末は、それ単独で又は元素保持酸化亜鉛粉末と平均粒子径10〜300nmの微粒子酸化チタンとともに、他の粉末と複合化したものを用いることもできる。この場合の他の粉末としては、ナイロン樹脂粉末、ポリエチレン粉末、ポリエステル粉末、シリコン樹脂粉末、ポリスチレン粉末、エポキシ樹脂粉末等を挙げることができる。複合化の方法としては、元素保持酸化亜鉛粉末又は元素保持酸化亜鉛粉末と平均粒子径10〜300nmの微粒子酸化チタンと他の粉末とを、各種ボールミル、オングミル、スクリーンミル、ハイブリダイザー等を用いて混合する方法を適用することができる。また、この複合化の際には、化粧料及び外用医薬品等の基剤を混合することもできる。

【0021】本発明の皮膚外用剤において、元素保持酸化亜鉛粉末の配合量は皮膚外用剤の種類等により異なるが、皮膚外用剤中において元素保持酸化亜鉛粉末として0.1〜50重量%が好ましく、特に0.5〜30重量%、更に1〜25重量%が好ましい。

【0022】本発明の皮膚外用剤には、更に保湿効果を高めるため、水溶性多価アルコールを配合することができる。かかる水溶性多価アルコールとしては、分子内にヒドロキシル基を2個以上有するものであれば制限されず、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン又はジグリセリン、トリグリセリン及びテトラグリセリン等のポリグリセリン、グルコース、マルトース、マルチトール、ショ糖、フラクトース、キシリトール、ソルビトール、マルトトリオース、スレイトール、エリスリトール、糖アルコール等を挙げることができ、これらは単独又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの水溶性多価アルコールの配合量は、皮膚外用剤中において0.1〜75重量%が好ましく、特に0.5〜40重量%、更に1〜25重量%が好ましい。

【0023】本発明の皮膚外用剤には、紫外線防御効果をも更に向上させるため、有機紫外線吸収剤又は無機紫外線散乱剤等の紫外線防御成分を配合することができる。

【0024】有機紫外線吸収剤としては、パラメチロ安息香酸(PABA)、PABAモノグリセリンエステル、N,N-ジプロパキシPABAエチルエステル、N,N-ジエトキシPABAエチルエステル等の安息香酸誘導体；ホモメンチル-N-アセチルアントラニレート等のアントラニル酸誘導体；アミルサリシレート、メンチルサリシレート、ホモメンチルサリシレート等のサリチル酸誘導体；2-エチルヘキシル-p-メトキシシナメート、オクチルシナメート、エチル- $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -フェニルシナメート等の桂皮酸誘導体；2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-

4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸等のベンゾフェノン誘導体；3-(4'-メチルベンジリデン)-d,1-カンファー等のカンファー誘導体；4-メトキシ-4'-ヒポチルジベンゾイルメタン、1-(3,4-ジメトキシフェニル)-4,4'-ジメチル-1,3-ベンタジオン等の紫外線吸収剤；ジエタールアミン-p-メトキシシナメート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸ナトリウム、テトラヒドロキシベンゾフェノン、3-ヒドロキシ-4-メトキシ桂皮酸ナトリウム、フェルラ酸ナトリウム等の水溶性紫外線吸収剤を挙げることができ、これらは単独又は2種以上を組み合わせて用いることができる。この有機紫外線吸収剤の配合量は、皮膚外用剤中において0.1〜40重量%が好ましく、特に0.5〜20重量%が好ましい。

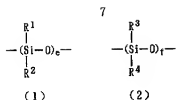
【0025】無機紫外線散乱剤としては、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、タルク、マイカ、硫酸バリウム、アルミナ、シリカ等を挙げることができ、これらのなかでも酸化チタンが好ましい。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。酸化チタンとしては、粒径が0.1〜100nmのものも好ましく、そのまま又は上記の元素保持酸化亜鉛粉末の場合と同様の表面処理をしたものを用いることができる。この無機紫外線散乱剤の配合量は、皮膚外用剤中において0.01〜20重量%が好ましく、特に0.05〜10重量%が好ましい。

【0026】これらのうち、高い紫外線防御効果や外用剤の使用感などの点で、特に有機紫外線吸収剤が好ましい。また、有機紫外線吸収剤及び無機紫外線散乱剤を併用する場合には、紫外線防御成分として、皮膚外用剤中において合計量で1〜40重量%配合することが好ましい。

【0027】本発明の皮膚外用剤には、使用感及び紫外線防御効果等の持続性を高めるため、シリコン油又はエーテル変性シリコンを配合することができる。シリコン油としては、通常の化粧料に配合されるものであれば特に制限されるものではなく、例えばオクタメチルポリシロキサン、テトラデカメチルポリシロキサン、メチルポリシロキサン、重合メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、オクタメチルシクロテラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等のほか、トリメチルシロキシイ酸、次の一般式(1)及び(2)；

【0028】

【化1】



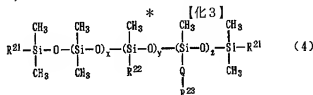
【0029】(式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基を示し、 $\text{R}^3$  は炭素数1～40の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、アルケニル基又はフルオロアルキル基を示し、 $\text{R}^4$  は炭素数7～40の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、アルケニル基又はフルオロアルキル基を示し、 $e$  は2以上の数で、 $f$  は3以上の数で、 $e+f=6000$  となる数を示す)で表される単位を有するオルガノポリシロキサン等を挙げることができる。

【0030】これらのシリコン油の配合量は、皮膚外用剤中において2～80重量%が好ましく、特に10～60重量%が好ましい。

【0031】エーテル変性シリコンとしては、シロキサンの少なくとも一部にエーテル結合を有する基が置換した化合物であれば特に制限されるものではなく、例えば下記のを挙げることができ、それらは単独又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0032】次の一般式(3)；

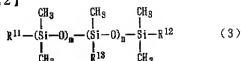
【0033】



【0037】[式中、 $\text{R}^{21}$  は炭素数1～5の炭化水素基を示し、 $\text{R}^{22}$  は炭素数6～16の炭化水素基を示し、 $\text{Q}$  はアルキレン基を示し、 $\text{R}^{23}$  は次式： $-(\text{OC}_6\text{H}_5)_n-(\text{OC}_6\text{H}_5)_m$ 、 $-\text{OR}^4$  ( $\text{R}^4$  は水素原子又は低級アルキル基を示し、 $q$  及び  $r$  は  $q \leq r$  で、かつ  $-(\text{OC}_6\text{H}_5)_n-(\text{OC}_6\text{H}_5)_m$  の分子量が6000～3500となる数を示す)で表される基を示し、 $z$  は1～3の数を示し、 $x$  及び  $y$  は、 $x < 3y$  で、かつ  $x+y+z=30 \sim 400$  となる数を示す。ただし、 $-(\text{OC}_6\text{H}_5)_n-(\text{OC}_6\text{H}_5)_m$  の総重量は式(4)で表されるポリエーテル・アルキル変性シリコンの全重量の1/3を超えない]で表されるポリエーテル・アルキル変性シリコン。

【0038】式(4)中の  $\text{R}^{21}$  で示される炭素数1～5の炭化水素基としては、炭素数1～5のアルキル基又はアルケニル基、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基又はビニル基等を挙げることができ、これらのなかでもメチル基が好ましい。また、 $\text{R}^{22}$  で示される炭素数6～16の炭化水素基としては、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、テトラデシル

\*【化2】



【0034】[式中、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$  及び  $\text{R}^{13}$  のうち少なくとも一つは、次式： $\text{R}^4$  ( $\text{OC}_6\text{H}_5$ )<sub>n</sub> ( $\text{OC}_6\text{H}_5$ )<sub>m</sub> ( $\text{CH}_2$ )<sub>p</sub> ( $\text{R}^4$  は水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を示し、 $a$  及び  $b$  は平均値で、それら0～35の数を示し、 $p$  は1～5の数を示す)で表される基を示し、残基はメチル基を示し、 $m$  及び  $n$  は平均値であり、 $m$  は1～200の数を示し、 $n$  は0～50の数を示す]で表されるエーテル変性シリコン。これらのうち、分子量が2000～50000であり、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$  の占める割合が分子量の5～40%であるものが好ましい。更に、一般式(3)中、 $m$  が50～80、 $n$  が0～2、 $a$  が9～10、 $b$  が0、 $p$  が3、 $\text{R}^{14}$  が水素原子であるもの又は  $m$  が90～110、 $n$  が0、 $a$  が11～13、 $b$  が0、 $p$  が3、 $\text{R}^{14}$  が水素原子であるものが好ましい。このような式(3)で表されるエーテル変性シリコンとしては、東レ・ダウコーニング社製のSH-3775シリーズ等の市販品を用いることもできる。

【0035】次の一般式(4)；

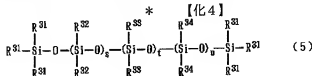
【0036】

【化3】

基、ヘキサデシル基等の直鎖アルキル基、イソオクチル基、 $s$ -オクチル基、2-エチルヘキシル基等の分岐鎖アルキル基を挙げることができ、これらの中でもドデシル基が好ましい。なお、 $y > 1$  の場合には、 $\text{R}^{21}$  は繰返し単位ごとに同一であっても任意に異なるものであってもよい。式(4)中の  $\text{Q}$  で示されるアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基を挙げることができ、これらの中でもプロピレン基、トリメチレン基が好ましい。式(4)中、 $\text{R}^{22}$  を示す基中の  $\text{R}^{23}$  は水素原子又は低級アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基)を示すが、これらの中でも水素原子が好ましい。また、 $q$  及び  $r$  としては、 $q = 15$  で  $r = 0$ 、 $q = r = 25$  又は  $q = 29$  で  $r = 7$  が好ましい。式(4)中、 $x$  は0～100、特に0が好ましく、 $y$  は  $y+z=30 \sim 70$  となる数が好ましく、 $z$  は2以上が好ましい。

【0039】このような式(4)で表されるポリエーテル・アルキル変性シリコンとしては、東レダウコーニングシリコン社から販売されている「DC Q2-2

500】(ラウリルメチコンポリオール；式(4)において $R^{21}$ がメチル基、 $R^{22}$ がドデシル基、 $x=0$ )等を用いることもできる。

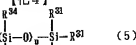


【0042】[式中、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 及び $R^{24}$ のうち少なくとも1個が次式(6)； $-A-OCH_2CH(O R^A)CH_2OR^A$ (ここで、Aは炭素数3~20の2価の炭化水素基を示し、 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ はそれぞれ水素原子又は炭素数1~5の炭化水素基を示す。ただし、 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ のいずれか一方は水素原子を示す)で表される基を示し、残余が炭素数1~30の直鎖、分岐鎖若しくは環状の炭化水素基又は次式； $-BR^B$ (ここで、Bはエーテル結合及び/又はエステル結合を含む2価の炭化水素基を示し、 $R^{23}$ は炭素数1~30の直鎖、分岐鎖若しくは環状の炭化水素基を示す)で表される基を示し、s、t及びuはそれぞれ0~200の数を示し、 $s+t+u=0$ のとき $R^{21}$ のうち1以上は前記式(6)で表される基を示す(ただし、 $R^{21}$ のうちつが式(6)中のAがトリメチレン基、 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ が水素原子のものであり、残余の $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 及び $R^{24}$ がすべてメチル基である場合を除く)で表されるアルキルグリセリルエーテル変性シリコン。

【0043】上記式(5)中のAで示される炭素数3~20の2価の炭化水素基としては、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、テトラデカメチレン基、ヘキサデカメチレン基、オクタデカメチレン基等の直鎖アルキレン基、プロピレン基、2-メチルトリメチレン基、2-メチルトトラメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-ペンタメチレン基等の分岐鎖アルキレン基を挙げることができる。 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ で示される炭素数1~5の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、イソプロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基等の直鎖、分岐鎖若しくは環状のアルキル基を挙げることができる。更に、Bで示されるエーテル結合及び/又はエステル結合を含む2価の炭化水素基としては、次式； $-(CH_2)_n-(O C_6 H_5)_m-(O C_6 H_5)_n-O-$ 、 $-(CH_2)_n-O-CO-(CH_2)_n-O-$ (これらのなかで、nは3~20の整数を示し、i及びjは0~50の数を示す)で表される基等を挙げることができる。また、 $R^{23}$ で示される炭素数1~30の直鎖、分岐鎖若しくは環状の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクタール基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、テトラデシル

\*【0040】次の一般式(5)；  
【0041】

【化4】



基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、ドエイコシル基、テトラエイコシル基、ヘキサエイコシル基、オクタエイコシル基、トリアコンシル基等の直鎖アルキル基、イソプロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ネオペンチル基、1-エチルプロピル基、1-ヘプチルデシル基等の分岐鎖アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アビエチル基、コレステリル基等の環状アルキル基を挙げることができる。このような式(5)で表されるアルキルグリセリルエーテル変性シリコンは、特開平5-112424号公報記載の方法により製造することができる。

【0044】これらのエーテル変性シリコンの配合量は、皮膚外用剤中において0.05~20重量%が好ましく、特に1~10重量%が更に好ましい。

【0045】本発明の皮膚外用剤には、上記成分以外にも本発明の目的を損なわない質的及び量の範囲内で他の成分を配合することができる。このような他の成分としては、例えば固体状又は液状パラフィン、クリスタルオイル、セレン、オゾンライト又はモンタノロウ等の炭化水素類；オリブ、カルナウバロウ、ラノリン、スクワレン、スクワレン等の植物油又は動物性油脂やロウ；ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、グリセリンモノステアリン酸エステル、グリセリンジステアリン酸エステル、グリセリンモノオレイン酸エステル、イソプロピルステアリン酸エステル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール等を挙げることができる。また、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油アルキル硫酸エステル、ポリオキシアルキル硫酸エステル、アルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、脂肪酸アルカリ金属塩、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、アルキルグリセリルエーテル等の界面活性剤；マイカ、タルク、セリサイト、カオリン、ナイロンパウダー、ポリメチルシロキサン等の体質顔料や有機顔料等の粉体又はこれらを上記方法と同様にして表面処理したもの；エタノール、イソプロピルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、パルミチルアルコール、ヘキシルドデシルアルコール等のアルコール類；硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム等の無機塩；ポリビニルアルコール、カルボ

11

キシビニルポリマー、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、トラカントガム、キサンタンガム等の粘度調整剤；パラベン等の防腐剤、pH調整剤、湿潤剤、色素等を挙げることができる。

【0046】本発明の皮膚外用剤の剤型は特に制限されるものではなく、クリーム、乳液、化粧水、ファンデーション、口紅、エソール化粧料等の皮膚化粧料などとすることができる。

【0047】

【発明の効果】本発明の皮膚化粧料は、紫外線防御効果及び透明性に優れており、これらの効果の持続性も優れている。また、塗布後に白浮きすることがなく、保湿度、使用感も優れている。更に、凝集を起こすことがなく、分散性も優れている。

【0048】

【実施例】以下、実施例等により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。なお、以下の合成例における平均粒径、平均粒子厚さ及び平均板状比、更に、添加元素含有量、紫外線吸収性及び可視部透明性の測定は、下記の方法により行った。

【0049】(1) 平均粒径、平均粒子厚さ及び平均板状比

平均粒径は、透過電子顕微鏡写真中、任意の視野の任意の粒子20個についての粒径の平均を測定し、これを繰り返して行うことにより求めた。平均粒子厚さは、透過電子顕微鏡写真の同視野中の厚さを読み取り、読み取れるすべての粒子の厚さの算術平均より求めた。なお、表1中、平均粒子厚さの表示は略す。平均板状比は、平均粒径/平均粒子厚さ、により求め、小数点以下を四捨五入した値とした。

【0050】(2) 添加元素含有量

一定量の乾燥粉末を6N塩酸に溶解し、一定容量に希釈した溶液を、ICP発光分析にかけることにより、亜鉛濃度及びその他の添加元素濃度を求め、更に亜鉛に対する添加元素のモル比を求めた。

【0051】(3) 紫外線吸収性及び透明性

粉末を0.03重量%となるようにグリセリン/水=9/1(重量比)に分散させ、この分散液を光路長1mmのセルに入れ、分光光度計を用いて190nm〜700nmの透過スペクトルを測定した。紫外線吸収力は363nmの光透過率、透明性は500nmの光透過率で評価した。ここで、363nmの光透過率の値が小さいほど紫外線吸収力が高いことを示し、500nmの光透過率の値が大きいほど透明性が高いことを示す。

【0052】また、エーテル変性シリコーンとして下記の5種のものを用いた。

(イ) エーテル変性シリコーンA：式(3)で表されるジメチルシロキサン・メチル(ポリオキシエチレン)シロキサン共重合体。ただし、 $R^{11}=R^{12}$ =メチル基、 $R^{13}$

12

$=H(OCH_2H)_a(OCH_2H)_bO(CH_2)_c$ 、( $a=7\sim15$ ,  $b=0$ ,  $p=3$ )、 $m=50\sim100$ ,  $n=1\sim5$ 。

(ロ) エーテル変性シリコーンB：式(3)で表されるジメチルシロキサン・メチル(ポリオキシエチレン)シロキサン共重合体。ただし、 $R^{11}=R^{12}$ =メチル基、 $R^{13}=H(OCH_2H)_a(OCH_2H)_bO(CH_2)_c$ 、( $a=2\sim5$ ,  $b=0$ ,  $p=3$ )、 $m=20\sim30$ ,  $n=2\sim5$ 。

【0053】(ハ) エーテル変性シリコーンC：式

(3)で表されるジメチルシロキサン・メチル(ポリオキシエチレン)シロキサン共重合体。ただし、 $R^{11}=R^{12}$ =メチル基、 $R^{13}=C_6H_5(OCH_2H)_a(OCH_2H)_bO(CH_2)_c$ 、( $a=0$ ,  $b=7\sim13$ ,  $p=3$ )、 $m=4\sim10$ ,  $n=1\sim6$ 。

(ニ) エーテル変性シリコーンD：式(4)で表されるラウリルメチンコポリオール。ただし、 $R^{11}$ =メチル基、 $R^{12}$ =ドデシル基、 $R^{13}=(OCH_2H)_q-(OCH_2H)_r-OH$  ( $q=10\sim30$ ,  $r=10\sim30$ )、 $Q$ =トリメチレン基、 $x=0$ ,  $y=30\sim70$ ,  $z=1\sim6$ 。

(ホ) エーテル変性シリコーンE：式(5)で表されるアルキルグリセリルエーテル変性シリコーン。ただし、 $R^{14}$ の一方が、 $-A-OCH_2CH(OR^{15})CH_2OR^{16}$  ( $A=C_{11}H_{23}$ ,  $R^{15}=R^{16}=H$ )、 $s+t=60$ ,  $u=40$ 。

【0054】合成例1

硫酸亜鉛1.6×10<sup>-1</sup>モル、硫酸ナトリウム3.8×10<sup>-2</sup>モル及び添加元素の塩として硫酸第一鉄1.6×10<sup>-4</sup>モルを、5×10<sup>-2</sup>モル硫酸水溶液315mlに溶解した。次に、この溶液をホモミキサーにより6000r.p.m.で攪拌しながら、2N水酸化ナトリウム水溶液230mlを15秒間で投入し(pH=12.8)、沈殿を生成させたのち、10分間攪拌を継続した。その後、100℃で90分間加熱し、濾過、水洗し、230℃で約10時間乾燥して、元素保持酸化亜鉛粉末を得た。このようにして得られた粉末を走査型電子顕微鏡で観察し、薄片状粒子であることを確認した。この粉末について、上記(1)〜(3)の測定を行った。結果を表1に示す。

【0055】合成例2

硫酸第一鉄の添加量を8×10<sup>-4</sup>モルとしたほかは合成例1と同様にして、元素保持酸化亜鉛粉末を得た。このようにして得られた粉末を走査型電子顕微鏡で観察し、薄片状粒子であることを確認した。この粉末について、上記(1)〜(3)の測定を行った。結果を表1に示す。

【0056】合成例3

硫酸第一鉄の添加量を1.6×10<sup>-4</sup>モルとしたほかは合成例1と同様にして、元素保持酸化亜鉛粉末を得た。このようにして得られた粉末を走査型電子顕微鏡で観察し、薄片状粒子であることを確認した。この粉末について、上記(1)〜(3)の測定を行った。結果を表1に示す。

【0057】合成例4

硫酸第一鉄の添加量を $1.6 \times 10^{-3}$ モルとしたほかは合成例1と同様にして、元素保持酸化亜鉛粉末を得た。このようにして得られた粉末を走査型電子顕微鏡で観察し、薄片状粒子であることを確認した。この粉末について、上記(1)～(3)の測定を行った。結果を表1に示す。

#### 【0058】合成例5

硫酸第一鉄に代えてオキシ塩化ジルコニウムを $1.6 \times 10^{-3}$ モル用いたほかは合成例1と同様にして、元素保持酸化亜鉛粉末を得た。このようにして得られた粉末を走査型電子顕微鏡で観察し、薄片状粒子であることを確認した。この粉末について、上記(1)～(3)の測定を行った。結果を表1に示す。

#### 【0059】合成例6

硫酸第一鉄 $1.6 \times 10^{-3}$ モルに代えてオキシ塩化ジルコニウム $8 \times 10^{-4}$ モルを用いたほかは合成例1と同様にして、元素保持酸化亜鉛粉末を得た。このようにして得られた粉末を走査型電子顕微鏡で観察し、薄片状粒子であることを確認した(図1参照)。この粉末について、上記(1)～(3)の測定を行った。結果を表1に示す。

#### 【0060】合成例7

硫酸第一鉄 $1.6 \times 10^{-3}$ モルに代えてオキシ塩化ジルコニウム $1.6 \times 10^{-3}$ モルを用いたほかは合成例1と同様にして、元素保持酸化亜鉛粉末を得た。このようにして得られた粉末を走査型電子顕微鏡で観察し、薄片状粒子であることを確認した。この粉末について、上記(1)～(3)の測定を行った。結果を表1に示す。

#### 【0061】合成例8

硫酸第一鉄 $1.6 \times 10^{-3}$ モルに代えてオキシ塩化ジルコニウムを $1.6 \times 10^{-3}$ モルを用いたほかは合成例1と同様にして、元素保持酸化亜鉛粉末を得た。このようにして得られた粉末を走査型電子顕微鏡で観察し、薄片状粒子であることを確認した。この粉末について、上記(1)～(3)の測定を行った。結果を表1に示す。

#### 【0062】合成例9

硫酸亜鉛に代えて硝酸亜鉛 $1.6 \times 10^{-3}$ モルを用い、硫酸第一鉄に代えて硝酸マグネシウム $1.6 \times 10^{-3}$ モルを用いたほかは合成例1と同様にして、元素保持酸化亜鉛粉末を得た。このようにして得られた粉末を走査型電子顕微鏡で観察し、薄片状粒子であることを確認した。この粉末について、上記(1)～(3)の測定を行った。結果を表1に示す。

#### 【0063】合成例10

硝酸マグネシウムの添加量を $1.6 \times 10^{-3}$ モルとしたほかは合成例9と同様にして、元素保持酸化亜鉛粉末を得た。このようにして得られた粉末を走査型電子顕微鏡で観察し、薄片状粒子であることを確認した。この粉末について、上記(1)～(3)の測定を行った。結果を表1に示す。

#### 【0064】合成例11

硝酸マグネシウムの添加量を $1.6 \times 10^{-3}$ モルとしたほかは合成例9と同様にして、元素保持酸化亜鉛粉末を得た。このようにして得られた粉末を走査型電子顕微鏡で観察し、薄片状粒子であることを確認した。この粉末について、上記(1)～(3)の測定を行った。結果を表1に示す。

#### 【0065】合成例12

硝酸マグネシウムに代えて硝酸カルシウムを $8 \times 10^{-3}$ モルを用いたほかは合成例9と同様にして、元素保持酸化亜鉛粉末を得た。このようにして得られた粉末を走査型電子顕微鏡で観察し、薄片状粒子であることを確認した。この粉末について、上記(1)～(3)の測定を行った。結果を表1に示す。

#### 【0066】合成例13

硫酸第一鉄 $1.6 \times 10^{-3}$ モルに代えて塩化ゲルマニウム $8 \times 10^{-3}$ モルを用いたほかは合成例1と同様にして、元素保持酸化亜鉛粉末を得た。このようにして得られた粉末を走査型電子顕微鏡で観察し、薄片状粒子であることを確認した。この粉末について、上記(1)～(3)の測定を行った。結果を表1に示す。

#### 【0067】合成例14

硫酸第一鉄 $1.6 \times 10^{-3}$ モルに代えて硫酸マンガン $8 \times 10^{-3}$ モルを用いたほかは合成例1と同様にして、元素保持酸化亜鉛粉末を得た。このようにして得られた粉末を走査型電子顕微鏡で観察し、薄片状粒子であることを確認した。この粉末について、上記(1)～(3)の測定を行った。結果を表1に示す。

#### 【0068】合成例15

硫酸第一鉄 $1.6 \times 10^{-3}$ モルに代えて塩化イットリウム $4 \times 10^{-3}$ モルを用いたほかは合成例1と同様にして、元素保持酸化亜鉛粉末を得た。このようにして得られた粉末を走査型電子顕微鏡で観察し、薄片状粒子であることを確認した。この粉末について、上記(1)～(3)の測定を行った。結果を表1に示す。

#### 【0069】合成例16

硫酸第一鉄 $1.6 \times 10^{-3}$ モルに代えてオキシ塩化ジルコニウム $8 \times 10^{-3}$ モルと硫酸第一鉄 $8 \times 10^{-3}$ モルを用いたほかは合成例1と同様にして、元素保持酸化亜鉛粉末を得た。このようにして得られた粉末を走査型電子顕微鏡で観察し、薄片状粒子であることを確認した。この粉末について、上記(1)～(3)の測定を行った。結果を表1に示す。

#### 【0070】合成例17

硫酸第一鉄 $1.6 \times 10^{-3}$ モルに代えてオキシ塩化ジルコニウム $8 \times 10^{-3}$ モルと硫酸マグネシウム $8 \times 10^{-3}$ モルを用いたほかは合成例1と同様にして、元素保持酸化亜鉛粉末を得た。このようにして得られた粉末を走査型電子顕微鏡で観察し、薄片状粒子であることを確認した。この粉末について、上記(1)～(3)の測定を行

った。結果を表 1 に示す。

# 【0071】比較合成例

+2 価以上の元素を添加しない場合は合成例 1 と同様にして薄片状酸化亜鉛粉末を得た。この粉末について、上記 (1) ~ (3) の測定を行った。結果を表 1 に示す。なお、この薄片状酸化亜鉛粉末に微量元素を沈着又は付着させ、その後の熱処理により拡散させる方法を試みた \*

\* が、少なくとも 500℃ を超える加熱処理が必要であった。その結果、薄片状酸化亜鉛は崩れたり、変形したりした。また、加熱処理時に薄片状酸化亜鉛粉末が凝集してしまい、微量元素の拡散も十分にできなかった。

# 【0072】

## 【表 1】

	添加元素	添加元素含有量 (モル%)	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	板状比	紫外線吸収率 $\lambda=365\text{nm}$ T %	透明性 $\lambda=500\text{nm}$ T %
合成例 1	鉄	0.01	0.29	9	22	75
合成例 2	鉄	0.06	0.31	12	23	84
合成例 3	鉄	0.11	0.25	13	21	83
合成例 4	鉄	1.1	0.25	15	25	87
合成例 5	ジルコニウム	0.01	0.28	9	23	74
合成例 6	ジルコニウム	0.05	0.26	11	20	80
合成例 7	ジルコニウム	0.09	0.25	12	22	80
合成例 8	ジルコニウム	0.95	0.27	15	24	82
合成例 9	マグネシウム	0.01	0.29	10	22	78
合成例 10	マグネシウム	0.08	0.24	9	23	79
合成例 11	マグネシウム	0.89	0.31	10	22	77
合成例 12	カルシウム	0.05	0.33	9	24	76
合成例 13	ゲルマニウム	0.05	0.25	9	21	73
合成例 14	マンガン	0.05	0.35	9	22	75
合成例 15	イットリウム	0.02	0.34	9	21	78
合成例 16	ジルコニウム、 鉄	0.05 0.006	0.29	10	22	75
合成例 17	ジルコニウム、 マグネシウム	0.05 0.005	0.31	11	22	80
比較合成例	無し	—	0.30	8	25	69

\* : 亜鉛 100 モルに対する含有元素のモル数、ICP 分析結果

【0073】表 1 から明らかなとおり、合成例 1 ~ 17 の元素保持酸化亜鉛粉末は、薄片状酸化亜鉛のみの比較合成例の粉末と比べて、紫外線吸収性及び透明性とも優れていた。この結果は、+2 価以上の元素が粒子形態の薄片化を促すように作用し、結果的に粒子厚さが薄くなる (即ち、板状比が大きくなる) ことで、可視光の反射・散乱が減少するためと推定される。

# 【0074】実施例 1 及び比較例 1

表 2 に示す組成の成分を混合し、O/W 型クリームを得※

$$\text{紫外線防御指数} = \frac{\text{皮膚外用剤を塗った皮膚の日焼けに要する最小紫外線量}}{\text{皮膚外用剤を塗らなかった皮膚の日焼けに要する最小紫外線量}}$$

※ 30 た。これらの O/W 型クリームについて、紫外線防御効果及び塗布後の外観 (白さ) の変化を試験した。紫外線防御効果は、ハートレー白色モットにおける次式で求められる紫外線防御指数により評価し、塗布後の外観の変化は、皮膚塗布後の色の变化 ( $\Delta E$  値) を色差計で測定した。結果を表 2 に示す。

# 【0075】

## 【数 1】

# 【0076】

## 【表 2】

	実施例 1	比較品 1
合成例 2 の元素保持酸化亜鉛	10.0	—
比較合成例の薄片状酸化亜鉛	—	10.0
セタノール	1.0	1.0
コレステロール	1.0	1.0
スタワラン	10.0	10.0
オリーブ油	5.0	5.0
ホホバ油	5.0	5.0
セチルリン酸	0.5	0.5
モノステアリン酸ソルビタン	2.0	2.0
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油 (40R0)	0.5	0.5
ブチルパラベン	0.1	0.1
メチルパラベン	0.1	0.1
L-アルギニン	0.3	0.3
香料	微量	微量
精製水	バランス	バランス
紫外線防御指数	4.0	2.4
塗布後の外観(白さ)の変化	0.7	4.2

【0077】表 2 から明らかなとおり、実施例 1 のクリームは紫外線防御効果が優れており、塗布後に白浮きすることもなかった。また、保湿性、使用感にも優れていた。

【0078】実施例 2 及び比較例 2  
表 3 に示す組成の成分を混合し、O/W 型クリームを得た。これらの O/W 型クリームについて、実施例 1 と同様にして紫外線防御効果及び塗布後の外観(白さ)の変化を試験した。更に、下記方法により保湿効果及び使用感を試験した。結果を表 3 に示す。

(保湿効果及び使用感) 専門パネラー 20 名が O/W 型クリームを用いた場合において、保湿効果があるとした人数又は使用感がいいとした人数により評価した。

◎：15～20 人

○：10 以上 15 人未満

△：5 人以上 10 人未満

×：5 人未満

【0079】

【表 3】

	実施例 2	比較品 2
合成例 2 の元素保持酸化亜鉛	10.0	—
比較合成例の薄片状酸化亜鉛	—	10.0
セタノール	1.0	1.0
コレステロール	1.0	1.0
スクワラン	10.0	10.0
オリーブ油	5.0	5.0
ホホバ油	5.0	5.0
セチルリン酸	0.5	0.5
モノステアリン酸ソルビタン	2.0	2.0
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油 (40E0)	0.5	0.5
ブチルパラベン	0.1	0.1
メチルパラベン	0.1	0.1
グリセリン	5.0	—
L-アルギニン	0.3	0.3
香 料	微量	微量
精製水	バランス	バランス
紫外線防御指数	4.0	2.4
塗布後の外観 (白さ) の変化	0.6	4.3
保湿効果	○	×
使用感	○	×

【0080】表 3 から明らかなとおり、実施例 2 のクリームは紫外線防御効果が優れており、塗布後に白浮きすることもなかった。また、保湿効果及び使用感ともよか 30 った。

【0081】実施例 3 及び比較例 3、4  
表 4 に示す組成の成分を混合し、O/W 型クリームを得

た。これらの O/W 型クリームについて、実施例 1 と同様に紫外線防御指数を測定した。結果を表 4 に示す。

【0082】

【表 4】

21

22

	実施例 3	比較品 3	比較品 4
合成例 2 の元素保持酸化亜鉛	7.0	—	—
比較合成例の薄片状酸化亜鉛	—	7.0	—
2-エチルヘキシル-p-メトキシシナメート	3.0	—	3.0
微粒子酸化チタン	0.5	—	—
セタノール	1.0	1.0	1.0
コレステロール	1.0	1.0	1.0
スクワラン	10.0	10.0	10.0
オリーブ油	5.0	5.0	5.0
ホホバ油	5.0	5.0	5.0
セチルリン酸	0.5	0.5	0.5
モノステアリン酸ソルビタン	2.0	2.0	2.0
ポリオキシエチレン硬化マシ油 (40E0)	0.5	0.5	0.5
ブチルパラベン	0.1	0.1	0.1
メチルパラベン	0.1	0.1	0.1
グリセリン	5.0	5.0	5.0
L-アルギニン	0.3	0.3	0.3
香 料	微量	微量	微量
精製水	バランス	バランス	バランス
紫外線防御指数	15	3	6

【0083】表 4 から明らかなとおり、実施例 3 のクリームは、紫外線防御効果が優れていた。また、塗布後に白浮きすることもなく、使用感もよかった。

【0084】実施例 4  
下記組成の W/O 型クリームを製造し、20 名の専門バ\*

(組成)

合成例 2 の元素保持酸化亜鉛

スクワラン

ミリスチルオクチルドデシル

α-モノメチル分岐イソステアリルグリセリルエーテル

親油型モノステアリン酸グリセリン

硫酸マグネシウム

グリセリン

ブチルパラベン

メチルパラベン

香料

精製水

\* ネラーにより紫外線防御効果の持続性と使用感を官能評価した。その結果、紫外線防御効果の持続性については 16~20 人がよいと判定し、使用感については 4~10 人がよいと判定した。

【0085】

(重量%)

10.0

10.0

15.0

1.0

1.0

0.5

5.0

0.1

0.1

0.1

バランス

【0086】実施例 5

下記組成の W/O 型クリームを製造し、20 名の専門バネラーにより紫外線防御効果の持続性と使用感を官能評\*

(組成)

合成例 2 の元素保持酸化亜鉛

エーテル変性シリコーン A

(東レダウコーニング社製, SH-3775C)

※ 評価した。その結果、紫外線防御効果の持続性及び使用感のいずれについても、16~20 人がよいと判定した。

【0087】

(重量%)

10.0

2.0

23	24
α-モノメチル分岐イソステアリルグリセリルエーテル	2.0
メチルポリシロキサン (6 c S t)	5.0
オクタメチルテトラシクロシロキサン	20.0
硫酸マグネシウム	0.5
グリセリン	5.0
ブチルパラベン	0.1
メチルパラベン	0.1
香料	0.1
精製水	バランス

## 【0088】実施例6

10\* もなかった。また、保湿性及び使用感も良好であった。

下記組成の化粧水を常法により製造した。この化粧水は  
紫外線防御効果が優れており、塗布後に白浮きすること\*

【0089】

(組成)	(重量%)
エタノール	30.0
グリセリン	5.0
ポリエチレングリコール (1500)	3.0
ポリオキシエチレンオレイルエーテル (20EO)	1.0
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油 (30EO)	0.7
合成例2の元素保持酸化亜鉛	5.0
香料	微量
精製水	バランス

## 【0090】実施例7

※ こともなかった。また、保湿性及び使用感も良好であっ

た。  
下記組成のW/O型乳液を常法により製造した。この乳  
液は紫外線防御効果が優れており、塗布後に白浮きする※

【0091】

(組成)	(重量%)
シリコーン被覆した合成例2の元素保持酸化亜鉛	10.0
ポリエーテル変性シリコーンC (日本ユニカ社製, FZ-2110C)	1.5
ポリエーテル変性シリコーンB (信越シリコーン社製, KF-6015)	1.0
ポリエーテル変性シリコーンD	
(東レダウコーニング社製, DC Q2-2500)	2.0
メチルポリシロキサン (6 c S t)	20.0
デカメチルシクロペンタシロキサン	20.0
スクワラン	2.0
ミリスチルオクチルドデシル	1.0
グリセリン	3.0
ブチルパラベン	0.1
メチルパラベン	0.1
精製水	バランス

## 【0092】実施例8

★ 浮きすることもなかった。また、保湿性及び使用感も良

好であった。  
下記組成のW/O型クリームを常法により製造した。こ  
のクリームは紫外線防御効果が優れており、塗布後に白★

【0093】

(組成)	(重量%)
シリコーン被覆した合成例3の元素保持酸化亜鉛	10.0
エーテル変性シリコーンE	1.5
ポリエーテル変性シリコーン (信越シリコーン社製, KF-6015)	0.5
メチルポリシロキサン (6 c S t)	5.0
オクタメチルテトラシクロシロキサン	20.0
スクワラン	2.0
ミリスチルオクチルドデシル	1.0
デキストリン脂肪酸エステル	0.5

25	26
グリセリン	3.5
ブチルパラベン	0.1
メチルパラベン	0.1
香料	0.1
精製水	バランス

【0094】実施例9 \*こともなかった。また、保湿性及び使用感も良好であった。  
 下記組成のO/W型乳液を常法により製造した。この乳液は紫外線防御効果が優れており、塗布後に白浮きする\* 【0095】

(組成)	(重量%)
シリコーン被覆した合成例6の元素保持酸化亜鉛	10.0
セタノール	1.0
スクワラン	5.0
オリーブ油	8.0
ホホバ油	2.0
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油 (10EO)	1.0
モノステアリン酸ソルビタン	1.0
エタノール	3.0
グリセリン	2.0
ブチルパラベン	0.1
メチルパラベン	0.1
精製水	バランス

【0096】実施例10 ※ており、塗布後に白浮きすることもなかった。また、保湿性及び使用感も良好であった。  
 下記組成の油性ファンデーションを常法により製造した。この油性ファンデーションは紫外線防御効果が優れ※ 【0097】

(組成)	(重量%)
シリコーン被覆した合成例9の元素保持酸化亜鉛	20.0
ミリスチルオクチルデシル	5.0
スクワラン	34.0
マオクロクリスタリンワックス	6.0
カオリン	10.0
タルク	10.0
着色顔料	15.0
香料	微量

【0098】実施例11 ★布後に白浮きすることもなかった。  
 下記組成のエアゾール化粧料を常法により製造した。このエアゾール化粧料は紫外線防御効果が優れており、塗★ 【0099】

(組成)	(重量%)
シリコーン被覆した合成例12の元素保持酸化亜鉛	20.0
ミリスチルイソプロピル	2.0
トリクロサン	0.01
アルミニウムヒドロキシクロリド	1.5
タルク	1.0
香料	0.1
噴射剤	バランス

【図面の簡単な説明】 構造を示す顕微鏡写真である。

【図1】 合成例6で得た元素保持酸化亜鉛粉末の粒子

【図1】



**Ref.3 (JP-A-08-012526)**

**Translated by mechanical translation system**

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

-----  
**CLAIMS**  
-----

[Claim 1]0.005-1.0 mol of elements more than +2 value except zinc which was united with thin film integrated circuit zinc oxide powder which is mean particle diameter of less than 1 micrometer of 0.1 micrometers or more, average particle thickness of 0.01-0.2 micrometer, and more than average tabular ratio 3, and said thin film integrated circuit zinc oxide powder are contained to 100 mol of zinc, Skin external preparations, wherein light transmittance at 500 nm contains powder which is not less than 70%.

[Claim 2]+The skin external preparations according to claim 1 which are one or more sorts as which an element more than 2 value is chosen from a group which consists of iron, a zirconium, calcium, germanium, manganese, magnesium, and yttrium.

[Claim 3]The skin external preparations containing water-soluble polyhydric alcohol according to claim 1 or 2.

[Claim 4]The skin external preparations containing an ultraviolet-rays defense ingredient according to claim 1 or 2.

[Claim 5]The skin external preparations containing silicone oil and/or ether denaturation silicone according to claim 1 or 2.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[0001]

[Industrial Application] This invention is excellent in the ultraviolet-rays defense effect and transparency, does not have a white float after spreading, and relates to the skin external preparations which are moreover excellent in moistness, durability, and a using feeling.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as an ultraviolet-rays barrier material, from fields, such as high durability and safety, a zinc oxide and titanium oxide are used widely and used widely as combination ingredients, such as cosmetics and a paint. Since a zinc oxide has absorption not only to a UV-B field but to a UV-A field, it is [ among these ] especially useful as an inorganic system ultraviolet-rays barrier material. The ultraviolet-rays barrier material is wanted to have ultraviolet-rays defense power transparent in a visible region, and strong from the use. As such a thing, the atomized zinc oxide of 0.1 micrometer or less is known for particle diameter. However, since it is easy to condense, when the problem of dispersibility being bad and being hard to blend it with cosmetics or a paint was and blends, this zinc oxide has bad elongation and it is not practical.

[0003] While particle diameter shall be 0.1-1 micrometer and preventing condensation as what solves such a problem, By considering it as thin film integrated circuit (tabular) particles, the feel which was excellent even when it blended with cosmetics can be held, and the tabular zinc oxide powder which is transparent and has ultraviolet absorption power is proposed (refer to JP, 1-230431, A). However, this tabular zinc oxide powder cannot be enough satisfied in respect of an ultraviolet-rays preventive effect, transparency, etc.

[0004] After alkali's neutralizing the solution containing zinc and a dope element (tin, aluminum, indium) and producing a precipitate, the method of heat-treating at 400-700 \*\* is also proposed (refer to JP, 2-169685, A). However, since heat treatment in an elevated temperature is needed, the gestalt of a thin film integrated circuit collapses in that case, the thickness of particles increases or the floc which cannot be distributed also produces this method. For this reason, as a cosmetics ingredient, it is unsuitable.

[0005] The thin film integrated circuit zinc oxide powder in which the diameter of mean difference delivery contains 1-100 micrometers, and the volume specific resistance value made the thin film integrated circuit zinc oxide more than 106 ohm-cm contain aluminum and/or iron is indicated by JP, 6-72821, A and the 6-80421 gazette. However, this powder aims at raising a mechanical strength, and even if it mixes and calculates the thin film integrated circuit zinc oxide powder, aluminum, and/or iron whose diameter of mean difference delivery is 1-100 micrometers, it is not contributed to improvement in the ultraviolet-rays defense effect or the transparency of a visible portion.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, this invention solves the above-mentioned problem, is excellent in ultraviolet-rays defense nature and transparency, and does not produce a white float after spreading, and an object of this invention is to provide the skin external preparations which are moreover excellent also in moistness, durability, and a using feeling.

[0007]

[Means for Solving the Problem] If powder which combines and has specific light transmittance is wholeheartedly used as a result of research so that it may be united in thin film integrated circuit zinc oxide powder of specific shape, and a specific element more than +2 value in order that this invention persons may attain the above-mentioned purpose, It excels in the ultraviolet-rays defense effect and transparency, there is no white float after

spreading, and it finds out that skin external preparations which were moreover excellent in a using feeling etc. are obtained, and came to complete this invention.

[0008] This invention Namely, the 0.1-micrometer or more mean particle diameter of less than 1 micrometer, 0.005-1.0 mol of elements more than +2 value except zinc which was united with thin film integrated circuit zinc oxide powder which is average particle thickness of 0.01-0.2 micrometer and more than average tabular ratio 3, and said thin film integrated circuit zinc oxide powder are contained to 100 mol of zinc, Skin external preparations, wherein light transmittance at 500 nm contains powder (this powder is hereafter called "element maintenance zinc oxide powder") which is not less than 70% are provided.

[0009] Hereafter, although this invention is explained, "it was united" as used in the field of this invention means being joined together and held in the surface of thin film integrated circuit zinc oxide powder in which very little elements more than +2 value serve as a mother particle, or its inside. Therefore, each value of mean particle diameter of thin film integrated circuit zinc oxide powder which is a mother particle, and element maintenance zinc oxide powder in which it joins together and comes to hold an element more than +2 value at it as mentioned above, average particle thickness, and an average tabular ratio serves as the same range substantially.

[0010] Thin film integrated circuit zinc oxide powder which constitutes element maintenance zinc oxide powder has following mean particle diameter, average particle thickness, and an average tabular ratio of a specific range of a passage. Mean particle diameter is 0.1 micrometers or more less than 1 micrometer, and is 0.2-0.7 micrometer still more preferably 0.1-0.8 micrometer preferably. When this mean particle diameter is less than 0.1 micrometer, it condenses and dispersibility is reduced, and in the case of 1 micrometers or more, transparency and ultraviolet absorption nature fall. Average particle thickness is 0.01-0.2 micrometer, and is 0.015-0.1 micrometer still more preferably 0.01-0.15 micrometer preferably. Since displeasure is produced when a thin film integrated circuit gestalt collapses easily when this average particle thickness is less than 0.01 micrometer, and exceeding 0.2 micrometer and it blends with cosmetics, it is not practical. An average tabular ratio is three or more, and is ten or more still more preferably five or more preferably. When this tabular ratio is less than three, transparency falls. In this invention, mean particle diameter is called for as an arithmetical average of a major axis and a minor axis from a transmission electron microscope photograph, and similarly a tabular ratio reads board thickness in a transmission electron microscope photograph, and is calculated as mean particle diameter/average particle thickness.

[0011] As an element more than +2 value except zinc which constitutes element maintenance zinc oxide powder, iron, a zirconium, calcium, germanium, manganese, magnesium, yttrium, etc. can be mentioned, and these can be independent or can be used combining two or more sorts. Since the optical property is good also in these, iron, a zirconium, and magnesium are preferred. When using combining these elements, combination of a zirconium, iron and a zirconium, magnesium and iron, magnesium and iron, calcium and magnesium, and germanium, etc. are preferred.

[0012] +Content of an element more than 2 value is 0.005-1.0 mol to zinc volume of 100 mol of thin film integrated circuit zinc oxide powder, and is 0.01-0.5 mol preferably. When improvement in ultraviolet-rays defense nature is small when this content is less than 0.005 mol, and exceeding 1.0 mol, ultraviolet absorption nature is reduced on the contrary. The content of an element more than +2 value can dissolve powder in acid or an alkali solution which dissolves a content element, and can ask for it by IPC spectrographic analysis etc.

[0013] Element maintenance zinc oxide powder requires that light transmittance at 500 nm should be not less than 80% preferably not less than 70%. When this light transmittance is less than 70%, a white float arises, and as an external-preparations ingredient, it is unsuitable.

[0014]Although a manufacturing method in particular of element maintenance zinc oxide powder used by this invention is not restricted, For example, the 1st following process - the 3rd process; To a salt and zinc volume which contain an element more than +2 values other than 0.005-1.0 mol of zinc to zinc salt and zinc volume of 100 mol, 0.05-1.0 mol of water-soluble alkali metal salt, In a solution obtained by the 1st process added and dissolved in water, and a previous process, under strong stirring, An alkali solution can be added in 1 to 300 seconds, and precipitate generated by the 2nd process that makes pH 11 or more and makes precipitate generate, and a previous process can be manufactured according to the 3rd process that is extracted after riping if needed, and carries out stoving.

[0015]First, in the 1st process, zinc salt, a salt containing an element more than +2 values other than zinc, and water-soluble alkali metal salt are dissolved in water. These sulfate, a nitrate, or a chloride can be mentioned as a salt containing an element more than +2 values other than zinc salt and zinc which are used at this process. Water-soluble alkali metal salt is an ingredient for obtaining element maintenance zinc oxide powder which cannot cause condensation easily, and can mention sodium sulfate, potassium sulfate, sodium chloride, potassium chloride, etc. Sulfuric acid solution etc. can also be used instead of water.

[0016]+The amount of element used more than 2 value is 0.005-1.0 mol to zinc volume of 100 mol, and is 0.01-0.5 mol preferably. The amount of water-soluble alkali metal salt used is 0.05-1.0 mol to zinc volume, and is 0.1-0.5 mol preferably.

[0017]An alkali solution is added under strong stirring, pH is made or more into 11, and a solution obtained by a previous process is made to generate precipitate in the 2nd process. For 1 to 300 seconds, preferably, an alkali solution is 1 to 60 seconds, and when a homomixer type agitator is used under strong stirring, it is added under stirring of agitating speed of about 2000 - 8000r.p.m. A case where addition time exceeds 300 seconds, when not carrying out stirring, or when stirring is slow, it becomes difficult to carry out precipitate generation of the trace element which cannot obtain desired element maintenance zinc oxide powder and in which precipitate pH differs from zinc simultaneously with zinc, and to make a trace element hold uniformly to zinc. As for temperature of a precipitate generate time in this process, 60 °C or less is preferred, and it is still more preferred. [ of 40 °C or less ] Since a zinc oxide which serves as a mother particle in element maintenance zinc oxide powder eventually cannot serve as a thin film integrated circuit easily and serves as spherical or massive particles easily when this temperature exceeds 60 °C, it is not desirable.

[0018]In the 3rd process, after carrying out maturation treatment if needed, stoving of the precipitate is extracted and carried out. Maturation treatment is performed by holding warming if needed after precipitate generation. In this processing, in order to obtain good crystalline element maintenance zinc oxide powder more, it is preferred to carry out 30 minute -5 time processing at about 60-100 °C. It rinses after aging if needed, and precipitate is extracted by filtration or other means, and also it dries. It is desirable to seldom become an elevated temperature too much, about 200-300 °C, drying temperature is 220-250 °C still more preferably, and it is preferably preferred about 1 to 20 hours, especially to carry out for about 5 to 15 hours.

[0019]Although element maintenance zinc oxide powder can be made into a constituent of skin external preparations as it is, what carried out the surface treatment by a publicly known method if needed can be used for it. As this surface treatment, methyl hydrogen methylpolysiloxane, Siliconization of trimethylsiloxy silicic acid, methylpolysiloxane, etc., Amino acid processing by fluoridization by perfluoro alkyl-phosphoric-acid ester, perfluoro alcohol, etc., N-acyl glutamic acid, etc., lecithin processing, metallic soap processing, fatty acid processing, alkyl-phosphoric-acid ester treatment, etc. can be mentioned.

[0020]Other powder and a composite-ized thing can also be used for element maintenance zinc oxide powder with independent [ its ] or element maintenance zinc oxide powder, and

particulate titanium oxide with a mean particle diameter of 10-300 nm. As other powder in this case, the Nylon powder, polyethylene powder, polyester powder, silicone resin powder, polystyrene powder, epoxy resin powder, etc. can be mentioned. A method of mixing element maintenance zinc oxide powder or element maintenance zinc oxide powder, particulate titanium oxide with a mean particle diameter of 10-300 nm, and other powder as the method of composite-izing using various ball mill and one GUMIRU, a screen mill, a hybridizer, etc. is applicable. In the case of this composite-izing, bases, such as cosmetics and external use drugs, are also mixable.

[0021]In skin external preparations of this invention, although loadings of element maintenance zinc oxide powder change with kinds of skin external preparations, etc., in skin external preparations, 0.1 to 50 % of the weight is preferred as element maintenance zinc oxide powder, and 0.5 to 30 % of the weight and also 1 to 25 % of the weight are especially preferred.

[0022]Since a moisturizing effect is heightened further, water-soluble polyhydric alcohol can be blended with skin external preparations of this invention. As this water-soluble polyhydric alcohol, if it has two or more hydroxyls in intramolecular, it will not be restricted. For example, ethylene glycol, propylene glycol, a 1,3-butylene glycol, A 1,4-butylene glycol, dipropylene glycol, glycerin, or diglycerol, Polyglycerin, such as triglycerol and tetraglycerin, glucose, Malt sugar, maltitol, sucrose, fructose, xylitol, sorbitol, a maltotriose, a sleigh toll, erythritol, sugar-alcohol, etc. can be mentioned, and these can be independent or can be used combining two or more sorts. As for loadings of these water-soluble polyhydric alcohol, in skin external preparations, 0.1 to 75 % of the weight is preferred, and 0.5 to 40 % of the weight and also 1 to 25 % of the weight are especially preferred.

[0023]Since the ultraviolet-rays defense effect is raised further, ultraviolet-rays defense ingredients, such as organic ultraviolet absorbers or an inorganic ultraviolet scattering agent, can be blended with skin external preparations of this invention.

[0024]As organic ultraviolet absorbers, p aminobenzoic acid (PABA), PABA monoglycerol ester, Anthranilic acid derivatives, such as benzoic acid derivative; gay menthyl N-acetyl anthranilate, such as N,N-dipropoxy PABA ethyl ester and N,N-diethoxy PABA ethyl ester; Amyl salicylate, Salicylic acid-derivatives; 2-ethylhexyl p-octyl methoxycinnamate, such as menthyl salicylate and homomentyl salicylate, Cinnamic acid derivative; 2,4-dihydroxybenzophenones, such as octyl cinnamate and ethyl-alpha-cyano-beta-phenyl cinnamate, 2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone, benzophenone derivative [, such as 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone 5-sulfonic acid, ]; -- camphor derivative [, such as 3-(4'-methylbenzylene)-d,l-camphor ]; -- 4-methoxy-4'-t-butylidibenzoylmethane. Ultraviolet ray absorbers, such as 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-4,4'-dimethyl- 1,3-pentadione; JIETARU amine p-octyl methoxycinnamate, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone 5-sulfone sodium, Water-soluble ultraviolet ray absorbers, such as tetrahydroxybenzophenone, 3-hydroxy-4-methoxy sodium cinnamic acid, and sodium ferulate, can be mentioned, and these can be independent or can be used combining two or more sorts. As for loadings of these organic ultraviolet absorbers, in skin external preparations, 0.1 to 40 % of the weight is preferred, and its 0.5 to 20 % of the weight is especially preferred.

[0025]As an inorganic ultraviolet scattering agent, titanium oxide, iron oxide, a zinc oxide, talc, mica, barium sulfate, alumina, silica, etc. can be mentioned, and titanium oxide is preferred also in these. These can be used combining independent or two sorts or more. As titanium oxide, that whose particle diameter is 0.1-100 nm is preferred, and what carried out the same surface treatment as a case where it is the element maintenance zinc oxide powder remaining as it is or above-mentioned can be used. As for loadings of this inorganic ultraviolet scattering agent, in skin external preparations, 0.01 to 20 % of the weight is

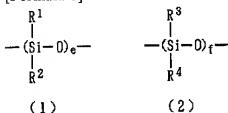
preferred, and its 0.05 to 10 % of the weight is especially preferred.

[0026] It is points, such as the high ultraviolet-rays defense effect and a using feeling of external preparations, and especially organic ultraviolet absorbers are [ among these ] preferred. When using together organic ultraviolet absorbers and an inorganic ultraviolet scattering agent, it is preferred to blend one to 40% of the weight with the total quantity into skin external preparations as an ultraviolet-rays defense ingredient.

[0027] Since durability, such as a using feeling and the ultraviolet-rays defense effect, is improved, silicone oil or ether denaturation silicone can be blended with skin external preparations of this invention. It is not what will be restricted as silicone oil especially if blended with the usual cosmetics, For example, an octamethylpolysiloxane, tetradecamethylpolysiloxane, Trimethylsiloxy silicic acid, the following general formula besides being methylpolysiloxane, high polymerization methylpolysiloxane, a methylphenyl polysiloxane, octamethylcyclotetrasiloxane, decamethyl cyclopentasiloxane, etc. (1) and (2);

[0028]

[Formula 1]



[0029] ( $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  among a formula the alkyl group of the carbon numbers 1-4, respectively) [ show and ]  $\text{R}^3$  The straight chain, the branched chain, or the annular alkyl group of the carbon numbers 1-40, An alkenyl group or a fluoro alkyl group is shown,  $\text{R}^4$  shows the straight chain, the branched chain or the annular alkyl group, alkenyl group, or fluoro alkyl group of the carbon numbers 7-40, and e is two or more numbers, the number which f is three or more numbers and is set to  $e+f=5-6000$  -- being shown -- the organopolysiloxane etc. which have a unit expressed can be mentioned.

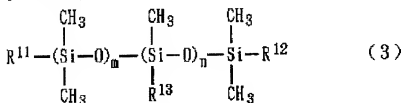
[0030] As for the loadings of these silicone oil, in skin external preparations, 2 to 80 % of the weight is preferred, and its 10 to 60 % of the weight is especially preferred.

[0031] It is not restricted especially if it is the compound which the basis of the siloxane which has an ether bond in part at least replaced as ether denaturation silicone, and the following can be mentioned, for example, and they can be used combining independent or two sorts or more.

[0032] The following general formula (3);

[0033]

[Formula 2]



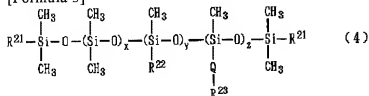
[0034] Among [type, among  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$ , and  $\text{R}^{13}$  at least one. Following formula;  $\text{R}^{14}(\text{OC}_6\text{H}_5)_b(\text{OC}_2\text{H}_5)_a(\text{O}(\text{CH}_2)_p-$  ( $\text{R}^{14}$  the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-12) [ show and ] a and b are average value and the number of 0-35 is shown, respectively -- p -- the number of 1-5 -- being shown -- the ether denaturation silicone expressed with] with which the basis expressed is shown, the emainder shows a methyl group, m and n are average value, m indicates the number of 1-200 to be, and n indicates the number of 0-50 to be. Molecular weights are 2000-50000 and that whose rate that  $\text{R}^{11} - \text{R}^{13}$  occupy is 5 to 40% of a

molecular weight is [ among these ] preferred. That 3 and whose  $R^{14}$  0 and p are [ the thing 3 and whose  $R^{14}$  0 and p are / m / 50-80n / 0-2a / hydrogen atoms in 9-10b, or m / 90-110n / 0 and a ] hydrogen atoms in 11-13b is preferred among a general formula (3). As ether denaturation silicone expressed with such a formula (3), commercial items, such as SH-3775 series by Toray Industries Dow Corning, can also be used.

[0035]The following general formula (4);

[0036]

[Formula 3]



[0037] $R^{21}$  shows the hydrocarbon group of the carbon numbers 1-5 among [type, and  $R^{22}$  shows the hydrocarbon group of the carbon numbers 6-16, Q shows an alkylene group and  $R^{23}$  is following formula;  $-(OC_2H_4)_q-(OC_3H_6)_r-OR^{24}$  ( $R^{24}$  a hydrogen atom or a low-grade alkyl group). [ show and ] the number with which q and r are  $q \leq r$ , and the molecular weight of  $-(OC_2H_4)_q-(OC_3H_6)_r$  is set to 600-3500 -- being shown -- the basis expressed, [ show and ] z shows the number of 1-3, and x and y show the number which is  $x \leq 3y$  and is set to  $x+y+z=30-400$ . however -  $-(OC_2H_4)_q-(OC_3H_6)_r$  -- gross weight -- a formula -- (four --) -- expressing -- having -- polyether - alkyl modification -- silicone -- full weight -- one -- /- three -- not exceeding --] -- expressing -- having -- polyether - alkyl modification -- silicone .

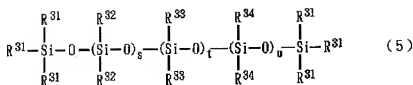
[0038]As a hydrocarbon group of the carbon numbers 1-5 shown by  $R^{21}$  in a formula (4), an alkyl group or an alkenyl group, for example, a methyl group, an ethyl group, an isopropyl group, a butyl group, a pentyl group, or a vinyl group of the carbon numbers 1-5, etc. can be mentioned, and a methyl group is preferred also in these. As a hydrocarbon group of the carbon numbers 6-16 shown by  $R^{22}$ , A hexyl group, a heptyl group, an octyl group, a nonyl group, a decyl group, an undecyl group, Branched chain alkyl groups, such as straight chained alkyl groups, such as dodecyl, a tetradecyl group, and a hexadecyl group, an isooctyl group, s-octyl group, and a 2-ethylhexyl group, can be mentioned, and dodecyl is preferred also in these. For every repeating unit, in the case of  $y > 1$ ,  $R^{22}$  may be the same, or may differ arbitrarily in it. As an alkylene group shown by Q in a formula (4), a methylene group, ethylene, a propylene group, a trimethylene group, and a tetramethylene group can be mentioned, and a propylene group and a trimethylene group are preferred also in these. Among a formula (4), although  $R^{24}$  in a basis which shows  $R^{23}$  shows a hydrogen atom or a low-grade alkyl group (for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, a butyl group), a hydrogen atom is preferred also in these. As q and r,  $r = 7$  [  $q = 15$  ] preferred at  $r = 0$ ,  $q=r=25$ , or  $q = 29$ . x has 0-100, and a preferred number that especially 0 is preferred and is set to  $y+z=30-70$  as for y among a formula (4), and, as for z, two or more are preferred.

[0039]As polyether alkyl modification silicone expressed with such a formula (4), "DC Q2-2500" (a methyl group and  $R^{22}$ . dodecyl, x=0) etc. currently sold from Dow Corning Toray Silicone can also be used. [  $R^{21}$  / setting / Lauryl methicone copolyol; / at a ceremony (4). / . ]

[0040]The following general formula (5);

[0041]

[Formula 4]



[0042] At least one in the inside of [type,  $\text{R}^{31}$ ,  $\text{R}^{32}$ ,  $\text{R}^{33}$ , and  $\text{R}^{34}$  is following formula (6); -A-  
 $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OR}^{41})\text{CH}_2\text{OR}^{42}$  (here). A shows the divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 3-20, and  $\text{R}^{41}$  and  $\text{R}^{42}$  show the hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-5, respectively. either one of [ however, ]  $\text{R}^{41}$  and  $\text{R}^{42}$  -- a hydrogen atom -- being shown -- the basis expressed is shown -- the emainder -- the straight chain of the carbon numbers 1-30, branched chain, an annular hydrocarbon group, or following formula; - $\text{BR}^{43}$  (here) B shows a divalent hydrocarbon group including an ether bond and/or an ester bond,  $\text{R}^{43}$  -- the straight chain, the branched chain, or the annular hydrocarbon group of the carbon numbers 1-30 -- being shown -- the basis expressed, [ show and ] s, t, and u show the number of 0-200, respectively, and one or more [ of the  $\text{R}^{31}$  ] shows the basis expressed with said formula (6) at the time of  $s+t+u=0$  (however, A in a formula (6) is a trimethylene group, and one of  $\text{R}^{31}$ ).  $\text{R}^{41}$  and  $\text{R}^{42}$  -- a hydrogen atom -- a thing -- it is -- the emainder  $\text{R}^{31}$ ,  $\text{R}^{32}$ ,  $\text{R}^{33}$  and --  $\text{R}^{34}$  -- all -- a methyl group -- it is -- a case -- removing --] -- expressing -- having -- alkyl -- glyceryl ether -- denaturation -- silicone .

[0043] As a divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 3-20 shown by A in the above-mentioned formula (5), A trimethylene group, a tetramethylene group, a pentamethylene group, a hexamethylene group, A heptamethylene group, an octamethylene group, a nonamethylene group, a decamethylene group, An undecamethylene group, a dodecamethylene group, a tetradecamethylene group, a hexadecamethylene group, Branched chain alkylene groups, such as straight chain alkylene groups, such as an octadecamethylene group, a propylene group, 2-methyl trimethylene group, 2-methyltetramethylen group, 2-methyl pentamethylene group, and 3-pentamethylene group, can be mentioned. As a hydrocarbon group of the carbon numbers 1-5 shown by  $\text{R}^{41}$  and  $\text{R}^{42}$ , Straight chains, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a pentyl group, an isopropyl group, s-butyl group, t-butyl group, a neopentyl group, and a cyclopentyl group, branched chain, or an annular alkyl group can be mentioned. As a divalent hydrocarbon group including an ether bond and/or an ester bond which are shown by B, Following formula;  $-(\text{CH}_2)_h-(\text{OC}_2\text{H}_4)_t-(\text{OC}_2\text{H}_4)_j-\text{O}-$ ,  $-(\text{CH}_2)_h-\text{O}-$  etc. which are expressed with  $h-\text{O}-\text{CO}-$  and  $-(\text{CH}_2)_h-\text{COO}-$  (h shows an integer of 3-20 and i and j show the number of 0-50 in these) can be mentioned. As a straight chain, branched chain, or an annular hydrocarbon group of the carbon numbers 1-30 shown by  $\text{R}^{43}$ , A methyl group, an ethyl group, an isopropyl group, a butyl group, a pentyl group, a hexyl group, A heptyl group, an octyl group, a nonyl group, a decyl group, an undecyl group, dodecyl, A tetradecyl group, a hexadecyl group, an octadecyl group, an eicosyl group, The Doe icosyl group, a tetra eicosyl group, a hexa eicosyl group, an octa eicosyl group, doria -- straight chained alkyl groups, such as a KONSHIRU group, an isopropyl group, and s-butyl group. Annular alkyl groups, such as a KISHIRU group, a loon ethyl group, and a cholesteryl group, can be mentioned to branched chain alkyl groups, such as t-butyl group, a neopentyl group, 1-ethylpropyl group, and 1-heptyl decyl group, a cyclopentyl group, and cyclo. Alkyl glyceryl ether denaturation silicone expressed with such a formula (5) can be manufactured by a method given in JP,5-112424,A.

[0044] As for loadings of these ether denaturation silicone, in skin external preparations, 0.05 to 20 % of the weight is preferred, and its 1 to 10 % of the weight is still more preferred especially.

[0045] A qualitative ingredient of others in quantitative within the limits which does not spoil the purpose of this invention besides the above-mentioned ingredient can be blended with

skin external preparations of this invention. As such other ingredients, for example Solid state or liquefied paraffin, and crystal oil, Hydrocarbon, such as a ceresin, ozocerite, or montan wax; An olive, Vegetable oil or animal fat and oil, such as a carnauba wax, lanolin, squalane, and squalene, and a low; Stearic acid, Pulmitic acid, oleic acid, glycerin monostearin acid ester, glycerin distearic acid ester, glycerin monooleate, isopropylstearic acid ester, neopentylglycol dicaprate, etc. can be mentioned. Polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene fatty acid ester, Polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitol fatty acid ester, Polyoxyethylene hydrogenated-castor-oil alkyl-sulfuric-acid ester, polyoxy alkyl-sulfuric-acid ester, Alkyl-phosphoric-acid ester, polyoxyethylene alkyl-phosphoric-acid ester, Fatty acid alkali metal salt, a sorbitan fatty acid ester, a glycerine fatty acid ester, Surface-active agents, such as alkyl glyceryl ether; Mica, talc, a sericite, What carried out the surface treatment of granular materials, such as extenders, such as kaolin, nylon powder, and polymethylsilsesquioxane, and an organic color, or these like a described method; Ethanol, Isopropyl alcohol, cetyl alcohol, stearyl alcohol, Alcohols, such as palmityl alcohol and hexyldodecyl alcohol; Magnesium sulfate, Viscosity controlling agents, such as mineral salt; polyvinyl alcohol, such as calcium sulfate, sodium sulfate, a magnesium chloride, and sodium chloride, a carboxyvinyl polymer, carboxymethyl cellulose, gelatin, TORAKANTO gum, and xanthan gum; Antiseptics, such as paraben, a pH adjuster, A wetting agent, coloring matter, etc. can be mentioned.

[0046] A pharmaceutical form in particular of skin external preparations of this invention is not restricted, and can be used as skin cosmetics, such as cream, a milky lotion, face toilet, foundation, a lip stick, and aerosol cosmetics, etc.

[0047]

[Effect of the Invention] The skin cosmetic of this invention is excellent in the ultraviolet-rays defense effect and transparency, and the durability of these effects is also excellent. A white float is not carried out after spreading and moistness and a using feeling are also excellent. Condensation is not caused and dispersibility is also excellent.

[0048]

[Example] Hereafter, this invention is not limited by these although an example etc. explain this invention in more detail. Measurement of the mean particle diameter in the following synthetic examples, average particle thickness and an average tabular ratio and also alloying element content, ultraviolet absorption nature, and visible portion transparency was performed by the following method.

[0049] (1) Mean particle diameter, average particle thickness, and average tabular ratio mean particle diameter measured the average of the particle diameter about 20 arbitrary particles of arbitrary views among the transmission electron microscope photograph, and asked for it by carrying out by repeating this. Average particle thickness read the thickness of isopia Nonaka of a transmission electron microscope photograph, and asked for it from the arithmetic average of the thickness of all the particles which can be read. The display of average particle thickness is omitted among Table 1. The average tabular ratio was taken as mean particle diameter/average particle thickness, and the value that was alike, asked more and rounded off below the decimal point.

[0050] (2) By dissolving the dried powder object of an alloying element content constant rate in 6N chloride, and covering the solution diluted to constant capacity over ICP AEM, it asked for zinc concentration and the alloying element concentration of others, and also asked for the mole ratio of the alloying element to zinc.

[0051] (3) Glycerin/water = 9 / 1 (weight ratio) were made to distribute ultraviolet absorption nature and a transparency granular material so that it may become 0.03 % of the weight, these dispersion liquid were put into 1 mm of light path length's cell, and the transmission

spectrum (190 nm - 700 nm) was measured using the spectrophotometer. The light transmittance of 363 nm estimated ultraviolet absorption power, and the light transmittance of 500 nm estimated transparency. Here, it is shown that ultraviolet absorption power is so high that a value with a light transmittance of 363 nm is small, and it is shown that transparency is so high that a value with a light transmittance of 500 nm is large.

[0052] Five sorts of following things were used as ether denaturation silicone.

(\*\*) Ether denaturation silicone A : the dimethylsiloxane methyl (polyoxyethylene) siloxane copolymer expressed with a formula (3). However, an  $R^{11}=R^{12}$ = methyl group,  $R^{13}=H(OC_3H_6)_b(OC_2H_4)_aO(CH_2)_p$  (a= 7-15, b= 0, p= 3), m= 50-100, n= 1-5.

(\*\*) Ether denaturation silicone B : the dimethylsiloxane methyl (polyoxyethylene) siloxane copolymer expressed with a formula (3). However, an  $R^{11}=R^{12}$ = methyl group,  $R^{13}=H(OC_3H_6)_b(OC_2H_4)_aO(CH_2)_p$  (a= 2-5, b= 0, p= 3), m= 20-30, n= 2-5.

[0053](\*\*) Ether denaturation silicone C : the dimethylsiloxane methyl (polyoxyethylene) siloxane copolymer expressed with a formula (3). However, an  $R^{11}=R^{12}$ = methyl group,  $R^{13}=C_4H_9(OC_3H_6)_b(OC_2H_4)_aO(CH_2)_p$  (a= 0, b= 7-13, p= 3), m= 4-10, n= 1-6.

(\*\*) Ether denaturation silicone D : lauryl methicone copolyol expressed with a formula (4). However, an  $R^{21}$ = methyl group, the  $R^{22}$ = dodecyl,  $R^b=-(OC_2H_4)_q-(OC_3H_6)_r-OH$  (q= 10-30, r= 10-30), a Q= trimethylene group, x= 0, y= 30-70, z= 1-6.

(\*\*) Ether denaturation silicone E : alkyl glyceryl ether denaturation silicone expressed with a formula (5). However, one side of  $R^{24}$  is -A-OCH<sub>2</sub>CH(OR<sup>41</sup>)CH<sub>2</sub>OR<sup>42</sup> (A=C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>,  $R^{41}=R^{42}=H$ ), s+t=60, and u= 40.

[0054] The ferrous sulfate  $1.6 \times 10^{-5}$  mol was dissolved in 315 ml of  $5 \times 10^{-2}$  mol sulfuric acid solution as a salt of a synthetic example 1 sulfate-of-zinc  $1.6 \times 10^{-1}$  mol, a sodium sulfate  $3.8 \times 10^{-2}$  mol, and an alloying element. Next, after throwing in 230 ml of 2N sodium hydroxide solution in 15 seconds (pH=12.8) and making precipitate generate, stirring this solution in 6000r.p.m. by a homomixer, stirring was continued for 10 minutes. Then, at 100 \*\*, it riped for 90 minutes, filtered and rinsed, it dried at 230 \*\* for about 10 hours, and element maintenance zinc oxide powder was obtained. Thus, the obtained powder was observed with the scanning electron microscope, and it checked that they were thin film integrated circuit particles. Above-mentioned (1) - (3) was measured about this powder. A result is shown in Table 1.

[0055] The addition of the first iron of synthetic example disulfuric acid was made into the  $8 \times 10^{-5}$  mol, and also element maintenance zinc oxide powder was obtained like the synthetic example 1. Thus, the obtained powder was observed with the scanning electron microscope, and it checked that they were thin film integrated circuit particles. Above-mentioned (1) - (3) was measured about this powder. A result is shown in Table 1.

[0056] The addition of synthetic example 3 ferrous sulfate was made into the  $1.6 \times 10^{-4}$  mol, and also element maintenance zinc oxide powder was obtained like the synthetic example 1. Thus, the obtained powder was observed with the scanning electron microscope, and it checked that they were thin film integrated circuit particles. Above-mentioned (1) - (3) was measured about this powder. A result is shown in Table 1.

[0057] The addition of synthetic example 4 ferrous sulfate was made into the  $1.6 \times 10^{-3}$  mol, and also element maintenance zinc oxide powder was obtained like the synthetic example 1. Thus, the obtained powder was observed with the scanning electron microscope, and it checked that they were thin film integrated circuit particles. Above-mentioned (1) - (3) was measured about this powder. A result is shown in Table 1.

[0058] Replacing with synthetic example 5 ferrous sulfate -- zirconium oxychloride -- a  $1.6 \times 10^{-5}$  mol -- it used and also element maintenance zinc oxide powder was obtained like the synthetic example 1. Thus, the obtained powder was observed with the scanning electron microscope, and it checked that they were thin film integrated circuit particles. Above-

mentioned (1) - (3) was measured about this powder. A result is shown in Table 1.

[0059] Replaced with the synthetic example 6 ferrous-sulfate  $1.6 \times 10^{-5}$  mol, and the zirconium oxychloride  $8 \times 10^{-5}$  mol was used, and also element maintenance zinc oxide powder was obtained like the synthetic example 1. Thus, the obtained powder was observed with the scanning electron microscope, and it checked that they were thin film integrated circuit particles (refer to drawing 1). Above-mentioned (1) - (3) was measured about this powder. A result is shown in Table 1.

[0060] Replaced with the synthetic example 7 ferrous-sulfate  $1.6 \times 10^{-5}$  mol, and the zirconium oxychloride  $1.6 \times 10^{-4}$  mol was used, and also element maintenance zinc oxide powder was obtained like the synthetic example 1. Thus, the obtained powder was observed with the scanning electron microscope, and it checked that they were thin film integrated circuit particles. Above-mentioned (1) - (3) was measured about this powder. A result is shown in Table 1.

[0061] Replacing with a synthetic example 8 ferrous-sulfate  $1.6 \times 10^{-5}$  mol -- zirconium oxychloride -- a  $1.6 \times 10^{-3}$  mol -- it used and also element maintenance zinc oxide powder was obtained like the synthetic example 1. Thus, the obtained powder was observed with the scanning electron microscope, and it checked that they were thin film integrated circuit particles. Above-mentioned (1) - (3) was measured about this powder. A result is shown in Table 1.

[0062] Replaced with synthetic example 9 sulfate of zinc, replaced with ferrous sulfate using the zinc nitrate  $1.6 \times 10^{-1}$  mol, and the magnesium nitrate  $1.6 \times 10^{-5}$  mol was used, and also element maintenance zinc oxide powder was obtained like the synthetic example 1. Thus, the obtained powder was observed with the scanning electron microscope, and it checked that they were thin film integrated circuit particles. Above-mentioned (1) - (3) was measured about this powder. A result is shown in Table 1.

[0063] The addition of the synthetic example 10 magnesium nitrate was made into the  $1.6 \times 10^{-4}$  mol, and also element maintenance zinc oxide powder was obtained like the synthetic example 9. Thus, the obtained powder was observed with the scanning electron microscope, and it checked that they were thin film integrated circuit particles. Above-mentioned (1) - (3) was measured about this powder. A result is shown in Table 1.

[0064] The addition of the synthetic example 11 magnesium nitrate was made into the  $1.6 \times 10^{-3}$  mol, and also element maintenance zinc oxide powder was obtained like the synthetic example 9. Thus, the obtained powder was observed with the scanning electron microscope, and it checked that they were thin film integrated circuit particles. Above-mentioned (1) - (3) was measured about this powder. A result is shown in Table 1.

[0065] Replaced with the synthetic example 12 magnesium nitrate, and the  $8 \times 10^{-5}$  mol was used for the calcium nitrate, and also element maintenance zinc oxide powder was obtained like the synthetic example 9. Thus, the obtained powder was observed with the scanning electron microscope, and it checked that they were thin film integrated circuit particles. Above-mentioned (1) - (3) was measured about this powder. A result is shown in Table 1.

[0066] Replaced with the synthetic example 13 ferrous-sulfate  $1.6 \times 10^{-5}$  mol, and the germanium chloride  $8 \times 10^{-5}$  mol was used, and also element maintenance zinc oxide powder was obtained like the synthetic example 1. Thus, the obtained powder was observed with the scanning electron microscope, and it checked that they were thin film integrated circuit particles. Above-mentioned (1) - (3) was measured about this powder. A result is shown in Table 1.

[0067] Replaced with the synthetic example 14 ferrous-sulfate  $1.6 \times 10^{-5}$  mol, and the manganese sulfate  $8 \times 10^{-5}$  mol was used, and also element maintenance zinc oxide powder was obtained like the synthetic example 1. Thus, the obtained powder was observed with the scanning electron microscope, and it checked that they were thin film integrated circuit

particles. Above-mentioned (1) - (3) was measured about this powder. A result is shown in Table 1.

[0068] Replaced with the synthetic example 15 ferrous-sulfate  $1.6 \times 10^{-5}$  mol, and the yttrium chloride  $4 \times 10^{-5}$  mol was used, and also element maintenance zinc oxide powder was obtained like the synthetic example 1. Thus, the obtained powder was observed with the scanning electron microscope, and it checked that they were thin film integrated circuit particles.

Above-mentioned (1) - (3) was measured about this powder. A result is shown in Table 1.

[0069] Replaced with the synthetic example 16 ferrous-sulfate  $1.6 \times 10^{-5}$  mol, and the zirconium oxychloride  $8 \times 10^{-5}$  mol and the ferrous sulfate  $8 \times 10^{-6}$  mol were used, and also element maintenance zinc oxide powder was obtained like the synthetic example 1. Thus, the obtained powder was observed with the scanning electron microscope, and it checked that they were thin film integrated circuit particles. Above-mentioned (1) - (3) was measured about this powder. A result is shown in Table 1.

[0070] Replaced with the synthetic example 17 ferrous-sulfate  $1.6 \times 10^{-5}$  mol, and the zirconium oxychloride  $8 \times 10^{-5}$  mol and the magnesium sulfate  $8 \times 10^{-6}$  mol were used, and also element maintenance zinc oxide powder was obtained like the synthetic example 1. Thus, the obtained powder was observed with the scanning electron microscope, and it checked that they were thin film integrated circuit particles. Above-mentioned (1) - (3) was measured about this powder. A result is shown in Table 1.

[0071] The element more than example of comparison composition+2 value was not added, and also thin film integrated circuit zinc oxide powder was obtained like the synthetic example 1. Above-mentioned (1) - (3) was measured about this powder. A result is shown in Table 1. Although the method of making a trace element deposit or adhere to this thin film integrated circuit zinc oxide powder, and diffusing by subsequent heat treatment was tried, the heat-treatment over at least 500 °C was required. As a result, the thin film integrated circuit zinc oxide collapsed, or changed. Thin film integrated circuit zinc oxide powder condensed at the time of heat-treatment, and diffusion of the trace element was not fully completed, either.

[0072]

[Table 1]

	添加元素	添加元素含有量 (モル%)	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	板状比	紫外線吸収率 $\lambda = 365\text{nm}$ (%)	透過性 $\lambda = 500\text{nm}$ T%
合成例1	鉄	0.01	0.29	9	22	75
合成例2	鉄	0.06	0.31	12	23	84
合成例3	鉄	0.11	0.25	13	21	83
合成例4	鉄	1.1	0.25	15	25	87
合成例5	ジルコニウム	0.01	0.28	9	23	74
合成例6	ジルコニウム	0.05	0.26	11	20	80
合成例7	ジルコニウム	0.09	0.25	12	22	80
合成例8	ジルコニウム	0.95	0.27	15	24	82
合成例9	マグネシウム	0.01	0.29	10	22	78
合成例10	マグネシウム	0.08	0.24	9	23	79
合成例11	マグネシウム	0.89	0.31	10	22	77
合成例12	カルシウム	0.05	0.33	9	24	76
合成例13	ゲルマニウム	0.05	0.25	9	21	73
合成例14	マンガン	0.05	0.35	9	22	75
合成例15	イットリウム	0.02	0.34	9	21	78
合成例16	ジルコニウム、 鉄	0.05 0.006	0.29	10	22	75
合成例17	ジルコニウム、 マグネシウム	0.05 0.005	0.31	11	22	80
比較合成例	無し	—	0.30	8	25	69

\*: 亜鉛100 モルに対する含有元素のモル数、ICP 分析結果

[0073] The element maintenance zinc oxide powder of the synthetic examples 1-17 was

[ passage clear from Table 1 ] excellent in ultraviolet absorption nature and transparency compared with the powder of the example of comparison composition of only a thin film integrated circuit zinc oxide. It acts so that the element more than +2 value may stimulate flake-ization of the shape of particle, and this result is what particle thickness becomes thin as a result (that is, a tabular ratio becomes large), and is presumed for reflection and dispersion of visible light to decrease.

[0074]The ingredient of the presentation shown in the Example 1 and comparative example 1 table 2 was mixed, and O/W type cream was obtained. About these O/W type cream, change of the ultraviolet-rays defense effect and the appearance (whiteness) after spreading was examined. The ultraviolet-rays defense index called for with the following formula in a Hartley white guinea pig estimated the ultraviolet-rays defense effect, and change of the appearance after spreading measured change (delta E value) of the color after skin spreading with the color difference meter. A result is shown in Table 2.

[0075]

[Equation 1]

$$\text{紫外線防御指数} = \frac{\text{皮膚外用剤を塗った皮膚の日焼けに要する最小紫外線量}}{\text{皮膚外用剤を塗らなかった皮膚の日焼けに要する最小紫外線量}}$$

[0076]

[Table 2]

	実施例 1	比較品 1
合成例 2 の元素保持酸化亜鉛	10.0	—
比較合成例の薄片状酸化亜鉛	—	10.0
セタノール	1.0	1.0
コレステロール	1.0	1.0
スクワラン	10.0	10.0
オリーブ油	5.0	5.0
ホホバ油	5.0	5.0
セチルリン酸	0.5	0.5
モノステアリン酸ソルビタン	2.0	2.0
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油 (40E0)	0.5	0.5
ブチルパラベン	0.1	0.1
メチルパラベン	0.1	0.1
L-アールギニン	0.3	0.3
香 料	微量	微量
精製水	バランス	バランス
紫外線防御指数	4.0	2.4
塗布後の外観 (白さ) の変化	0.7	4.2

[0077]The cream of Example 1 is excellent in the ultraviolet-rays defense effect, and a passage clear from Table 2 did not carry out a white float after spreading. It excelled also in moistness and a using feeling.

[0078]The ingredient of the presentation shown in the Example 2 and comparative example 2 table 3 was mixed, and O/W type cream was obtained. About these O/W type cream, change of the ultraviolet-rays defense effect and the appearance (whiteness) after spreading was

examined like Example 1. The moisturizing effect and the using feeling were examined by the following method. A result is shown in Table 3.

(A moisturizing effect and a using feeling) When 20 special panelists used O/W type cream, the number which the number or the using feeling it was presupposed that there is a moisturizing effect made good estimated.

O : less than [ less than / more than less than / more than 15-20 person O:10 15 person / \*\*:5 person 10 person / x:5 person ] [0079]

[Table 3]

	実施例 2	比較品 2
合成例 2 の元素保持酸化亜鉛	10.0	—
比較合成例の薄片状酸化亜鉛	—	10.0
セタノール	1.0	1.0
コレステロール	1.0	1.0
スクワラン	10.0	10.0
オリーブ油	5.0	5.0
ホホバ油	5.0	5.0
セチルリン酸	0.5	0.5
モノステアリン酸ソルビタン	2.0	2.0
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油 (40E.O.)	0.5	0.5
ブチルパラベン	0.1	0.1
メチルパラベン	0.1	0.1
グリセリン	5.0	—
Ｌ-アラギニン	0.3	0.3
香 料	微量	微量
精製水	バランス	バランス
紫外線防御指数	4.0	2.4
塗布後の外観（白さ）の変化	0.6	4.3
保湿効果	○	×
使用感	○	×

[0080]The cream of Example 2 is excellent in the ultraviolet-rays defense effect, and a passage clear from Table 3 did not carry out a white float after spreading. The moisturizing effect and the using feeling were good.

[0081]The ingredient of the presentation shown in Example 3 and the comparative example 3, and the four table 4 was mixed, and O/W type cream was obtained. About these O/W type cream, the ultraviolet-rays defense index was measured like Example 1. A result is shown in Table 4.

[0082]

[Table 4]

	実施例 3	比較品 3	比較品 4
合成例 2 の元素保持酸化亜鉛	7.0	—	—
比較合成例の薄片状酸化亜鉛	—	7.0	—
2-エチルヘキシル-9-メトキシシナメート	3.0	—	3.0
微粒子酸化チタン	0.5	—	—
セタノール	1.0	1.0	1.0
コレステロール	1.0	1.0	1.0
スクワラン	10.0	10.0	10.0
オリーブ油	5.0	5.0	5.0
ホホバ油	5.0	5.0	5.0
セチルリン酸	0.5	0.5	0.5
モノステアリン酸ソルビタン	2.0	2.0	2.0
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油 (40E0)	0.5	0.5	0.5
ブチルパラベン	0.1	0.1	0.1
メチルパラベン	0.1	0.1	0.1
グリセリン	5.0	5.0	5.0
L-アルギニン	0.3	0.3	0.3
香 料	微量	微量	微量
精製水	バランス	バランス	バランス
紫外線防衛指数	15	3	6

[0083]The cream of Example 3 was [ passage clear from Table 4 ] excellent in the ultraviolet-rays defense effect. The using feeling was also good, without carrying out a white float after spreading.

[0084]The W/O type cream of the example 4 following presentation was manufactured, and organic-functions evaluation of the durability and the using feeling of the ultraviolet-rays defense effect was carried out by 20 persons' special panelist. As a result, 16-20 persons judged the durability of the ultraviolet-rays defense effect with it being good, and 4-10 persons judged the using feeling with it being good.

[0085]

(Presentation)	(% of the weight)
element maintenance zinc oxide of the synthetic example 2	10.0
squalane .	10.0
-mm still octyldodecyl	15.
0alpha-monomethyl branching isostearyl glyceryl ether	1.0
lipophilic-type glyceryl monostearate	1.0
magnesium sulfate	0.5
glycerin	5.0
butylparaben	0.1
methylparaben .	0.1
perfume	0.1
purified water	Balance

[0086]The W/O type cream of the example 5 following presentation was manufactured, and organic-functions evaluation of the durability and the using feeling of the ultraviolet-rays defense effect was carried out by 20 persons' special panelist. As a result, 16-20 persons judged the durability of the ultraviolet-rays defense effect, and all of the using feeling with it being good.

[0087]

(Presentation)	(% of the weight)
element maintenance zinc oxide of the synthetic example 2 .	10.0
ether denaturation silicone A	

(the Toray Industries Dow Corning make, SH-3775C)	2.0
alpha-monomethyl branching isostearyl glyceryl ether	2.0
methylpolysiloxane (6cSt)	5.0
octamethyl tetracyclo siloxane .	20.0
magnesium sulfate	0.5
glycerin	5.0
butylparaben	0.1
methylparaben	0.1
perfume	0.1
purified water	Balance

[0088]The face toilet of the example 6 following presentation was manufactured with the conventional method. This face toilet is excellent in the ultraviolet-rays defense effect, and a white float was not carried out after spreading. Moistness and a using feeling were also good.

[0089]

(Presentation)	(% of the weight)
Ethanol	30.0
glycerin	5.0
polyethylene glycols (1500)	3.0
polyoxyethylene oleylether (20EO)	1.0
polyoxyethylene hydrogenated castor oil (30EO)	0.7
Element maintenance zinc oxide of the example 2	5.0
perfume	Minute amount
purified water	Balance

[0090]The W/O type milky lotion of the example 7 following presentation was manufactured with the conventional method. This milky lotion is excellent in the ultraviolet-rays defense effect, and a white float was not carried out after spreading. Moistness and a using feeling were also good.

[0091]

(Presentation)	(% of the weight)
element maintenance zinc oxide of the synthetic example 2	
which carried out silicone covering .	10.0
polyether denaturation silicone C	
(Nippon Unicar make, FZ-2110C)	1.0
polyether denaturation silicone D 1.5 polyether denaturation	
silicone B (Shin-etsu silicone company make, KF-6015)	
(DC the Toray Industries Dow Corning make) Q2-2500	2.0
methylpolysiloxane (6cSt)	20.0
decamethyl cyclopentasiloxane	20.0
squalane	2.0
-mm still octyldodecyl	1.0
glycerin	3.0
butylparaben	0.1
methylparaben	0.1
purified water	Balance

[0092]The W/O type cream of the example 8 following presentation was manufactured with the conventional method. This cream is excellent in the ultraviolet-rays defense effect, and a white float was not carried out after spreading. Moistness and a using feeling were also good.

[0093]

(Presentation)	(% of the weight)
element maintenance zinc oxide of the synthetic example 3	

which carried out silicone covering .	10.0
ether denaturation silicone E	1.5
polyether denaturation silicone	
(Shin-etsu silicone company make, KF-6015)	0.5
methylpolysiloxane (6cSt)	5.0
octamethyl tetracyclo siloxane	20.0
squalane .	2.0
-mm still octyldodecyl	1.0
dextrin fatty acid ester	0.5
glycerin	3.5
butylparaben	0.1
methylparaben	0.1
perfume	0.1
purified water	Balance

[0094]The O/W type milky lotion of the example 9 following presentation was manufactured with the conventional method. This milky lotion is excellent in the ultraviolet-rays defense effect, and a white float was not carried out after spreading. Moistness and a using feeling were also good.

[0095]

(Presentation)	(% of the weight)
element maintenance zinc oxide of the synthetic example 6	
which carried out silicone covering .	10.0
cetanols	1.0
squalane	5.0
olive oil .	8.0
jojoba oil	2.0
polyoxyethylene hydrogenated castor oil (10EO)	1.0
monostearin acid sorbitan	1.0
ethanol	3.0
glycerin	2.0
butylparaben	0.1
methylparaben	0.1
purified water	Balance

[0096]The oily foundation of the example 10 following presentation was manufactured with the conventional method. This oily foundation is excellent in the ultraviolet-rays defense effect, and a white float was not carried out after spreading. Moistness and a using feeling were also good.

[0097]

(Presentation)	(% of the weight)
Element maintenance zinc oxide of the synthetic example 9	
which carried out silicone covering	20.0
-mm still octyldodecyl	5.0
squalane	34.0
MAOKURO crystalline wax	6.0
kaolin	10.0
talc	10.0
color pigments	15.0
perfume	Minute amount

[0098]The aerosol cosmetics of the example 11 following presentation were manufactured with the conventional method. These aerosol cosmetics are excellent in the ultraviolet-rays

defense effect, and a white float was not carried out after spreading.

[0099]

(Presentation)	(% of the weight)
Element maintenance zinc oxide of the synthetic example 12	20.0
which carried out silicone covering	2.0
-mm still isopropyl	0.01
triclosan	1.5
aluminium hydroxychloride	1.0
talc	0.1
perfume	Balance.
propellants	

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Drawing 1] It is a microphotograph in which the particulate structure of the element maintenance zinc oxide powder obtained in the synthetic example 6 is shown.

## DRAWINGS

[Drawing 1]

